

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-306147

(43)Date of publication of application : 19.11.1993

(51)Int.Cl. C03C 25/02  
C09D175/16  
G02B 6/44  
G02B 6/44

(21)Application number : 05-002835

(71)Applicant : BORDEN INC

(22)Date of filing : 11.01.1993

(72)Inventor : SHUSTACK PAUL J

(30)Priority

Priority number : 92 868933 Priority date : 16.04.1992 Priority country : US

(54) ULTRAVIOLET RADIATION-CURABLE COATING FOR OPTICAL FIBER AND OPTICAL FIBER COVERED WITH THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To attain improvement in thermal, oxidizative and hydrolytic stability by mixing an aliphatic urethane oligomer, hydrocarbon monomer to react with this oligomer and photoinitiator or the like in primary coating compositions for optical fibers.

CONSTITUTION: As the primary coating compositions, (A) 10-90 wt.% reactively terminated urethane oligomer as the reaction product of hydrocarbon polyol having 500 to 4,000 molecular weight of hydrocarbon parts, aliphatic isocyanate and monomer for applying the reactive terminal group, (B) 10-90 wt.% hydrocarbon monomer having terminal group capable of reacting with the reactive terminal group of component (A) and 6-20 carbon atoms, (C) 0.05-10.0 wt.% photoinitiator, (D) 1.0-50.0 wt.% crosslinking agent, (E) 0.0001-3.0 wt.% stabilizer, (F) 0.1-3.0 wt.% organofunctional silane adhesion promoter, (G) 5-60 wt.% monomer or oligomer for improving a refractive index and (H) 0.1-10 wt.% mercapto functional chain-transfer agent are mixed and cured by radiation.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.11.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-306147

(43)公開日 平成5年(1993)11月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 25/02		B 7821-4G		
C 0 9 D 175/16	P D Z	8620-4 J		
G 0 2 B 6/44	3 0 1 A	7036-2K		
	3 3 1	7036-2K		

審査請求 未請求 請求項の数85(全 36 頁)

(21)出願番号	特願平5-2835	(71)出願人	591168943 ボーデン・インコーポレーテッド BORDEN INCORPORATED アメリカ合衆国オハイオ州43215, コロン ブス, イースト・ブロード・ストリート 180
(22)出願日	平成5年(1993)1月11日	(72)発明者	ボール・ジェイ・シュスタック アメリカ合衆国オハイオ州45069, ウェス ト・チェスター, ステレタ・ドライブ 8456
(31)優先権主張番号	8 6 8 9 3 3	(74)代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)
(32)優先日	1992年4月16日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 光ファイバー用紫外線硬化可能なコーティングおよび該コーティングを被覆した光ファイバー

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 光ファイバー用紫外線硬化可能な一次および二次コーティング組成物を提供する。

【構成】 一次コーティングは炭化水素ポリオールを基材とする末端反応性脂肪族ウレタンオリゴマー；該オリゴマーの末端と反応しうる少なくとも一つの末端基で終る炭化水素モノマー；および任意の光開始剤を含む。二次コーティングはポリエステルおよび／またはポリエーテルを基材とする末端反応性の脂肪族ウレタンオリゴマー；(I)の反応性末端と反応しうる炭化水素質粘度調節成分；および任意の光開始剤を含む。また、本発明の二次コーティングのみ、または一次および二次コーティングで被覆された光ファイバーも開示されている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティングにおいて、

(A) (i) 炭化水素部分の分子量が約500ないし約4,000の炭化水素ポリオール；(ii) 脂肪族イソシアナート；および (iii) 反応性末端を与えることができる末端キャップしたモノマーの反応生成物である約10ないし約90重量パーセントの末端反応性ウレタンオリゴマー；

(B) (A) の反応性末端と反応しうる少なくとも一つの末端基を末端に有し、6ないし20個の炭素原子を含む、約10ないし約90重量パーセントの炭化水素モノマー；および

(C) 場合により、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤（ただし上記パーセントはすべて

(A)、(B) および (C) の総重量に対する重量パーセント）を含むことを特徴とする一次コーティング。

【請求項2】 前記オリゴマー (A) がアクリル、メタクリル、ビニル、アリル、イタコン、クロトン、スチレン、アクリルアミド、ノルボルネニル、アセチレン、エポキシ、メルカプト、アミノおよびそれらの混合物より成る群から選ばれる末端を末端に有することを特徴とする請求項1の光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項3】 前記炭化水素ポリオール (i) が、完全または部分水素化1, 2-ポリブタジエンポリオール；9ないし21の沃素価まで水素化した1, 2-ポリブタジエンポリオール；完全または部分水素化ポリイソブチレンポリオール；ポリブテンポリオール；水素化ダイマージオール；およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とする請求項1の光ファイバー用放射線硬化可能なコーティング。

【請求項4】 前記有機ポリイソシアナート (ii) が、イソホロンジイソシアナート；ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート；ヘキサメチレンジイソシアナート；およびトリメチルヘキサメチレンジイソシアナートより成る群から選ばれることを特徴とする請求項1の光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項5】 前記オリゴマー (A) がヒドロキシアリルビニルエーテルで末端閉塞されることを特徴とする請求項1の光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティング。

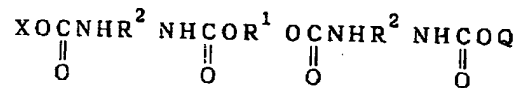
【請求項6】 前記エーテルがヒドロキシブチルビニルエーテルであることを特徴とする請求項5の光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項7】 前記オリゴマー (A) がアリルエーテルで末端閉塞されることを特徴とする請求項1の光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項8】 前記オリゴマー (A) が下式であること

を特徴とする請求項1の光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティング；

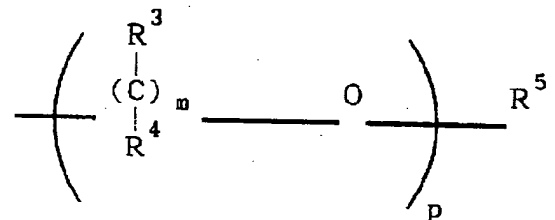
## 【化1】



〔式中、R<sup>1</sup> は、完全または部分水素化1, 2-ポリブタジエン；9ないし21の沃素価まで水素化した1, 2-ポリブタジエン；完全または部分水素化ポリイソブチレン；ポリブテンポリオール；および水素化ダイマージオールより成る群から選ばれる、分子量が500ないし4,000の直鎖状または分枝状炭化水素ポリマー；R<sup>2</sup> は炭素原子が6ないし20個の直鎖状、分枝状または環状アルキレン；およびXおよびQは別個に、

(a) 下式の基

## 【化2】



〔式中、R<sup>5</sup> はアクリル、メタクリル、ビニル、アリル、イタコン、クロトン、スチレン、アクリルアミド、ノルボルネニル、アセチレン、エポキシ、メルカプトおよびアミノより成る群から選ばれ；R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> は別個に水素、メチル、エチルまたはプロピル；mは1ないし10の整数；ならびにpはゼロまたは1）または

(b) 炭素原子が9ないし20個の飽和アルキル基、ただし前記オリゴマーは少なくとも一つの反応性末端基をもたなければならないものとする〕。

【請求項9】 前記モノマー (B) が、ヘキシルアクリレート；ヘキシルメタクリレート；2-エチルヘキシルアクリレート；2-エチルヘキシルメタクリレート；オクチルアクリレート；オクチルメタクリレート；イソオクチルアクリレート；イソオクチルメタクリレート；デシルアクリレート；デシルメタクリレート；イソデシルアクリレート；イソデシルメタクリレート；ラウリルアクリレート；ラウリルメタクリレート；ステアリルアクリレート；ステアリルメタクリレート；C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>炭化水素ジオールジアクリレート；C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>炭化水素ジオールジメタクリレート；トリデシルアクリレート；トリデシルメタクリレート；パルミチンアクリレート；パルミチンメタクリレート；1, 10-デカンジチオール；ヘキサジオールジビニルエーテル；メルカプトアセートエステル類；メルカプトプロピオネートエステル類；ラウリルビニルエーテル；エチルヘキシルビニルエーテル；イソデシルビニルエーテル；ブタンジオールジビニルエーテル；シクロヘキサジオールジメタノールジビニルエーテル；C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>ジオールジビニルエーテル；および

びそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とする請求項1の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項10】 さらに、(A)、(B)および(C)の総重量に対して、約1.0ないし約50.0重量パーセントの架橋剤(D)を含むことを特徴とする請求項1の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項11】 前記架橋剤(D)がトリメチロールエタントリビニルエーテルであることを特徴とする請求項10の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項12】 さらに、(A)、(B)および(C)の総重量に対して、約0.0001ないし約3.0重量パーセントの安定剤(E)を含むことを特徴とする請求項1の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項13】 前記安定剤(E)が、ジエチルヒドロキシルアミン；有機ホスフィット類；ヒンダードフェノール類；トリヘキシルアミン；オクタデシル-3-

(3', 5'-ジ-第三級ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート；チオジエチレンビス(3, 5-ジ-第三級ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメート；ブチル化パラクレゾールジシクロペンタジエンコポリマー；テトラキス〔メチレン(3, 5-ジ-第三級ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)〕メタン；3-アミノプロピルトリメトキシシラン；およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とする請求項12の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項14】 さらに、(A)、(B)および(C)の総重量に対して、約0.1ないし約3.0重量パーセントの有機官能性シラン接着増進剤(F)を含むことを特徴とする請求項1の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項15】 前記シラン接着増進剤(F)が、アミノ官能性シラン；メルカプト官能性シラン；アクリレート官能性シラン；メタクリレート官能性シラン；アクリルアミド官能性シラン；アリル官能性シラン；ビニル官能性シラン；およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とする請求項14の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項16】 前記シラン接着増進剤(F)が、メルカプトアルキルトリアルコキシシラン；メタクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン；アミノアルキルトリアルコキシシラン；ビニルトリアルコキシシラン；およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とする請求項14の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項17】 前記シラン接着増進剤(F)が、ガンマメルカプトプロピルトリメトキシシランであることを特徴とする請求項1の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項18】 前記光開始剤(C)が、ヒドロキシメチルフェニルプロパノン；ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；ジメトキシフェニルアセトフェノン；2

メチル-1, 4-(メチルチオ)フェニル-2-ホルリノープロパノン；1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノン-1-オン；1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノン-1-オン；4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン；ジエトキシアセトフェノン；2, 2-ジ-第二級ブトキシアセトフェノン；ジエトキシフェニルアセトフェノン；(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4-オクチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4-デシルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4-オクタデシルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とする請求項1の光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項19】 前記光開始剤(C)がヒドロキシメチルフェニルプロパノンであることを特徴とする請求項1の光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項20】 前記光開始剤(C)が(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートであることを特徴とする請求項1の光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項21】 さらに、(A)、(B)および(C)の総重量に対して、約0.1ないし約10重量パーセントのメルカプト官能性連鎖移動剤(H)を含むことを特徴とする請求項1の光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項22】 さらに、(A)、(B)および(C)の総重量に対して、約5ないし約60重量パーセントの、(A)、(B)および(C)のみを含有する組成物に比べて、屈折率を上げることができるモノマーまたはオリゴマー(G)を含むことを特徴とする請求項1の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項23】 前記モノマーまたはオリゴマー(G)が、(i)芳香族部分；(ii)反応性末端を与える部分；および(iii)炭化水素部分を含むことを特徴とする請求項22の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項24】 前記モノマーまたはオリゴマー(G)が、ポリアルキレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート類；ポリアルキレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート類；およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とする請求項22の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項25】 光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティングにおいて、

(A)主鎖として水素化1, 2-ポリブタジエンポリマーを有する約30ないし約70重量パーセントの脂肪族

10

20

30

40

50

ビニルエーテルウレタンオリゴマー；

(B) 約5ないし約40重量パーセントの1, 10-デカンジチオール；

(C) 約2ないし約10重量パーセントのヒドロキシメチルフェニルプロパノン光開始剤；

(D) 約1ないし約20重量パーセントのトリメチロールエタントリビニルエーテル架橋剤；および

(E) 約0.001ないし約0.1重量パーセントのジエチルヒドロキシルアミン安定剤

(ただし、上記パーセントはすべて、(A)、(B)および(C)の総重量に対する重量パーセント)を含むことを特徴とする一次コーティング。

【請求項26】 さらに、約0.3ないし約1.0重量パーセントのガンマメルカプトプロピルトリメトキシシラン接着増進剤(F)を含むことを特徴とする請求項25の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項27】 光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティングにおいて、

(A) 主鎖として、水素化1, 2-ポリブタジエンポリマーを有する約20ないし約80重量パーセントのビニルエーテル末端脂肪族ウレタンオリゴマー；

(B) 約5ないし約80重量パーセントのヘキサジオールジビニルエーテル；および

(C) 約0.05ないし約5.0重量パーセントの(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートカチオン硬化開始剤

(ただし上記パーセントはすべて、(A)、(B)および(C)の総重量に対する重量パーセント)を含むことを特徴とする一次コーティング。

【請求項28】 さらに、(D)メルカプト官能性シラン；ビニル官能性シラン；アクリレート官能性シラン；メタクリレート官能性シラン；エポキシ官能性シラン；およびそれらの混合物より成る群から選ばれる約0.3ないし約1.0重量パーセントのシラン接着増進剤を含むことを特徴とする請求項27の放射線硬化可能な一次コーティング。

【請求項29】 光ファイバーおよび請求項1の一次コーティング層を含むことを特徴とする被覆光ファイバー。

【請求項30】 光ファイバーおよび請求項24の一次コーティング層を含むことを特徴とする被覆光ファイバー。

【請求項31】 光ファイバーおよび請求項25の一次コーティング層を含むことを特徴とする被覆光ファイバー。

【請求項32】 光ファイバーおよび請求項27の一次コーティング層を含むことを特徴とする被覆光ファイバー。

【請求項33】 前記一次コーティング層が、前記ガラスファイバー上への適用に続いて放射線硬化されたこと

を特徴とする請求項29の被覆光ファイバー。

【請求項34】 前記一次コーティング層が、前記ガラスファイバー上への適用に続いて、放射線硬化されたことを特徴とする請求項30の被覆光ファイバー。

【請求項35】 前記一次コーティング層が、前記ガラスファイバー上への適用に続いて放射線硬化されたことを特徴とする請求項31の被覆光ファイバー。

【請求項36】 前記一次コーティング層が、前記ガラスファイバー上への適用に続いて放射線硬化されたことを特徴とする請求項32の被覆光ファイバー。

【請求項37】 前記コーティング層が、放射線硬化可能であって、現場で放射線硬化される末端反応性の物質から形成されることを特徴とする請求項29の被覆光ファイバー。

【請求項38】 前記コーティング層が、放射線硬化可能であって、現場で放射線硬化される末端反応性の物質から形成されることを特徴とする請求項30の被覆光ファイバー。

【請求項39】 前記コーティング層が、放射線硬化可能であって、現場で放射線硬化される末端反応性の物質から形成されることを特徴とする請求項31の被覆光ファイバー。

【請求項40】 前記コーティング層が、放射線硬化可能であって、現場で放射線硬化される末端反応性の物質から形成されることを特徴とする請求項32の被覆光ファイバー。

【請求項41】 光ファイバー用放射線硬化可能な二次コーティングにおいて、

(I) 約10ないし約90重量パーセントの、ポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とし、反応性末端を含有する脂肪族ウレタンオリゴマー；

(II) 約20ないし約60重量パーセントの、(I)の反応性末端と反応しうる炭化水素質粘度調節成分；

(III) 場合により、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤(ただし、上記パーセンテージはすべて、(I)、(II)および(III)の総重量に対する重量パーセント)を含むことを特徴とする二次コーティング。

【請求項42】 前記成分(I)が、それぞれポリエーテルを基材とし、それぞれ末端がアクリレートのウレタンオリゴマー混合物であることを特徴とする請求項41の放射線硬化可能なコーティング。

【請求項43】 前記化合物(II)が、イソボルニルアクリレートとヘキサジオールジアクリレートとの混合物であることを特徴とする請求項41の光ファイバー用放射線硬化可能な二次コーティング。

【請求項44】 さらに、アミン類、ヒンダードフェノール類、有機ホスフィット類およびそれらの混合物より成る群から選ばれる安定剤を含むことを特徴とする請求項41の光ファイバー用放射線硬化可能な二次コーティ

ング。

【請求項45】 前記安定剤がチオジエチレンビス(3, 5-ジ第三級ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメートであることを特徴とする請求項44の光ファイバー用放射線硬化可能な二次コーティング。

【請求項46】 前記光開始剤がヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンであることを特徴とする請求項41の光ファイバー用放射線硬化可能な二次コーティング。

【請求項47】 前記光開始剤が(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートであることを特徴とする請求項41の光ファイバー用放射線硬化可能な二次コーティング。

【請求項48】 被覆光ファイバーの調製方法において、

(i) (A) 約10ないし約90重量パーセントの、  
(i) 炭化水素部分の分子量が約500ないし約4,000の炭化水素ポリオール；(ii) 脂肪族ポリイソシアナート；および(iii) 反応性末端を与えることのできる末端閉塞モノマーの反応生成物である末端反応性のウレタンオリゴマー；

(B) 約10ないし約90重量パーセントの、(A)の反応性末端と反応しうる少なくとも一つの末端基を末端に有し、6ないし20個の炭素原子を含む炭化水素モノマー；および

(C) 場合により、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤

(ただし、前記パーセントはすべて(A)、(B)および(C)の総重量に対する重量パーセント)を含む一次コーティング層を光ファイバーに適用し；

(ii) (I) (I), (II)および(III)の総重量に対して約10ないし約90重量パーセントの、ポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とし、反応性末端を含む脂肪族ウレタンオリゴマー；

(II) (I), (II)および(III)の総重量に対して約20ないし約60重量パーセントの、(I)の反応性末端と反応しうる炭化水素質粘度調節成分；

(III) 場合により、(I), (II)および(III)の総重量に対して約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤を含む二次コーティング層を前記一次コーティング層の上に適用し；さらに

(iii) 前記第一および第二コーティング層を現場で放射線硬化させることを特徴とする方法。

【請求項49】 被覆光ファイバーの調製方法において、

(i) (A) 約30ないし約70重量パーセントの、主鎖として水素化1, 2-ポリブタジエンポリマーを有するビニルエーテル末端脂肪族ウレタンオリゴマー；

(B) 約5ないし約40重量パーセントの1, 10-デカンジオール；(C) 約2ないし約10重量パーセントのヒドロキシメチルフェニルプロパノン光開始剤；

(D) 約1ないし約20重量パーセントのトリメチロールエタントリビニルエーテル架橋剤；(E) 約0.001ないし約0.1重量パーセントのジエチルヒドロキシルアミン安定剤；および(F) 約0.3ないし約1.0重量パーセントのガンマメルカプトプロピルトリメトキシシラン接着増進剤

(ただし上記パーセントはすべて(A)、(B)および(C)の総重量に対する重量パーセント)を含む一次コーティング層を光ファイバーに適用し；

(ii) (I) (I), (II)および(III)の総重量に対して約10ないし約90重量パーセントの、ポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とし、反応性末端を含む脂肪族ウレタンオリゴマー；(II) (I), (II)および(III)の総重量に対して約20ないし約60重量パーセントの、(I)の反応性末端と反応しうる炭化水素質粘度調節成分；(III) 場合により、(I), (II)および(III)の総重量に対して約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤を含む二次コーティング層を前記一次コーティング層の上に適用し；さらに

(iii) 前記一次および二次コーティング層を現場で放射線硬化させることを特徴とする方法。

【請求項50】 被覆光ファイバーの調製方法において、

(i) (A) 約20ないし約80重量パーセントの、主鎖として水素化1, 2-ポリブタジエンポリマーを有するビニルエーテル末端の脂肪族ウレタンオリゴマー；

(B) 約5ないし約80重量パーセントのヘキサンジオールジビニルエーテル；および

(C) 約0.05ないし約5.0重量パーセントの(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート光開始剤(ただし、前記パーセントはすべて(A)、(B)および(C)の総重量に対する重量パーセント)を含む一次コーティング層を光ファイバーに適用し；

(ii) (I) (I), (II)および(III)の総重量に対して約10ないし約90重量パーセントの、ポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とし、反応性末端を含む脂肪族ウレタンオリゴマー；

(II) (I), (II)および(III)の総重量に対して約20ないし約60重量パーセントの、(I)の反応性末端と反応しうる炭化水素質粘度調節成分；(III) 場合により、(I), (II)および(III)の総重量に対して、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤を含む二次コーティング層を前記一次コーティング層の上に適用し；さらに

(iii) 前記一次および二次コーティング層を現場で放射線硬化させることを特徴とする方法。

【請求項51】 被覆光ファイバーの調製方法において、

(i) (A) 約45ないし約65重量パーセントの、主

鎖として水素化1, 2-ポリブタジエンポリマーを有する脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー; (B) 約10ないし約20重量パーセントのラウリルアクリレート; (C) 約15ないし約30重量パーセントのポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート; (D) 約0.3ないし約1.0重量パーセントのガンメルカプトプロピルトリメトキシシラン接着増進剤; および (E) 約2.0ないし約7.0重量パーセントのヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤 (ただし、上記パーセントはすべて、(A), (B) および (C) の総重量に対する重量パーセント) を含む一次コーティング層を光ファイバーに適用し;

(ii) (I) (I), (II) および (III) の総重量に対して約10ないし約90重量パーセントの、ポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とし、反応性末端を含む脂肪族ウレタンオリゴマー;

(II) (I), (II) および (III) の総重量に対して約20ないし約60重量パーセントの、(I) の反応性末端と反応しうる炭化水素粘度調節成分; (III) 場合により、(I), (II) および (III) の総重量に対して、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤を含む二次コーティングを前記一次コーティング層の上に適用し; さらに

(iii) 前記一次および二次コーティング層を現場で放射線硬化させることを特徴とする方法。

【請求項52】 光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、

(A) 約10ないし約90重量パーセントの、(i) 炭化水素部分の分子量が約500ないし約4,000の炭化水素ポリオール; (ii) 脂肪族ポリイソシアナート; および (iii) 反応性末端を与えうる末端閉塞モノマーの反応生成物である末端反応性のウレタンオリゴマー;

(B) 約10ないし約90重量パーセントの、(A) の反応性末端と反応しうる少なくとも一つの末端基を末端に有し、6ないし20個の炭素原子を含む炭化水素モノマー; および

(C) 場合により、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤

(ただし、前記パーセントはすべて、(A), (B) および (C) の総重量に対する重量パーセント) を含むことを特徴とするコーティング。

【請求項53】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記オリゴマー (A) が、アクリル、メタクリル、ビニル、アリル、イタコン、クロトン、スチレン、アクリルアミド、ノルボルネニル、アセチレン、エポキシ、メルカプト、アミノ、およびそれらの混合物より成る群から選ばれる末端を末端に有することを特徴とするコーティング。

【請求項54】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記炭化水

素ポリオール (i) が、完全または部分水素化1, 2-ポリブタジエンポリオール; 9ないし21の沃素価まで水素化した1, 2-ポリブタジエンポリオール; 完全または部分水素化ポリイソブチレンポリオール; ポリブテンポリオール; 水素化ダイマージオール; およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とするコーティング。

【請求項55】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記有機ポリイソシアナート (ii) が、イソホロンジイソシアナート; ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート; ヘキサメチレンジイソシアナート; およびトリメチルヘキサメチレンジイソシアナートより成る群から選ばれることを特徴とするコーティング。

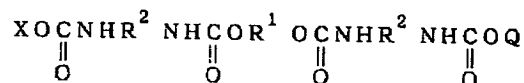
【請求項56】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記オリゴマー (A) がヒドロキシルアルキルビニルエーテルで末端閉塞されることを特徴とするコーティング。

【請求項57】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記エーテルがヒドロキシブチルビニルエーテルであることを特徴とするコーティング。

【請求項58】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記オリゴマー (A) がアリルエーテルで末端閉塞されることを特徴とするコーティング。

【請求項59】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記オリゴマー (A) が下式

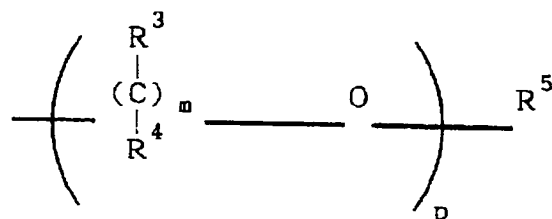
【化3】



【式中、R<sup>1</sup> は、完全または部分水素化1, 2-ポリブタジエン; 9ないし21の沃素価まで水素化した1, 2-ポリブタジエン; 完全または部分水素化ポリイソブチレン; ポリブテンポリオール; および水素化ダイマージオールより成る群から選ばれる分子量が約500ないし約4,000の直鎖状または分枝状炭化水素ポリマー; R<sup>2</sup> は炭素原子が6ないし20個の直鎖状、分枝状または環状アルキレン; およびXおよびQは別個に、

(a) 下式の基

【化4】



(式中、R<sup>5</sup> はアクリル、メタクリル、ビニル、アリ

ル、イタコン、クロトン、スチレン、アクリルアミド、ノルボルネニル、アセチレン、エポキシ、メルカプトおよびアミノより成る群から選ばれ； $R^3$  および  $R^4$  は別個に、水素、メチル、エチルまたはプロピルであり； $m$  は1ないし10の整数で； $p$  はゼロか1）または

(b) 炭素原子が9ないし20個の飽和アルキル基であるが、ただし該オリゴマーは少なくとも一つの反応性末端基をもたなければならないものとする]であることを特徴とするコーティング。

【請求項60】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記モノマー(B)が、ヘキシルアクリレート；ヘキシルメタクリレート；2-エチルヘキシルアクリレート；2-エチルヘキシルメタクリレート；オクチルアクリレート；オクチルメタクリレート；イソオクチルアクリレート；イソオクチルメタクリレート；デシルアクリレート；デシルメタクリレート；イソデシルアクリレート；イソデシルメタクリレート；ラウリルアクリレート；ラウリルメタクリレート；トリデシルアクリレート；トリデシルメタクリレート；パルミチンアクリレート；パルミチンメタクリレート；1,10-デカンジチオール；ヘキサンジオールジビニルエーテル；メルカプトアセテートエステル類；メルカプトプロピオネートエステル類；ラウリルビニルエーテル；エチルヘキシルビニルエーテル；イソデシルビニルエーテル；ブタンジオールジビニルエーテル；シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル； $C_{14}-C_{15}$  ジオールジビニルエーテル；ステアリルアクリレート；ステアリルメタクリレート； $C_{14}-C_{15}$  炭化水素ジオールジアクリレート； $C_{14}-C_{15}$  炭化水素ジオールジメタクリレート；およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とするコーティング。

【請求項61】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、さらに、(A)、(B)および(C)の総重量に対して約1.0ないし約50.0重量パーセントの架橋剤(D)を含むことを特徴とするコーティング。

【請求項62】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記架橋剤(D)がトリメチロールエタントリビニルエーテルであることを特徴とするコーティング。

【請求項63】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、さらに、(A)、(B)および(C)の総重量に対して約0.0001ないし約3.0重量パーセントの安定剤(E)を含むことを特徴とするコーティング。

【請求項64】 請求項63の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記安定剤(E)が、ジエチルヒドロキシルアミン；有機ホスフィット類；ヒンダードフェノール類；トリヘキシルアミン；オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-第三級ブチ

ル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート；チオジエチレンビス(3, 5-ジ-第三級ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメート；ブチル化バラクレゾール-ジシクロペンタジエンコポリマー；テトラキス[メチレン(3, 5-ジ-第三級ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナメート)]メタン；3-アミノプロピルトリメトキシシラン；およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とするコーティング。

【請求項65】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、さらに、

(A)、(B)および(C)の総重量に対して約0.1ないし約3.0重量パーセントの有機官能性シラン接着増進剤(F)を含むことを特徴とするコーティング。

【請求項66】 請求項65の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記シラン接着増進剤(F)がアミノ官能性シラン；メルカプト官能性シラン；アクリレート官能性シラン；メタクリレート官能性シラン；アクリルアミド官能性シラン；アリル官能性シラン；ビニル官能性シラン；およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とするコーティング。

【請求項67】 請求項65の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記シラン接着増進剤(F)が、メルカプトアルキルトリアルコキシシラン；メタクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン；アミノアルキルトリアルコキシシラン；ビニルトリアルコキシシラン；およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とするコーティング。

【請求項68】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記シラン接着増進剤(F)がガンマメルカプトプロピルトリメトキシシランであることを特徴とするコーティング。

【請求項69】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記光開始剤(C)が、ヒドロキシメチルフェニルプロパノン；ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；ジメトキシフェニルアセトフェノン；2-メチル-1, 4-(メチルチオ)フェニル-2-モルホリノープロパン-1；1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノ-1-オン；1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノ-1-オン；4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン；ジエトキシアセトフェノン；2, 2-ジ-第二級ブトキシアセトフェノン；ジエトキシフェニルアセトフェノン；(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4-オクチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4-デシルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4-オクタデシ



ルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート; およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とするコーティング。

【請求項70】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記光開始剤(C)がヒドロキシメチルフェニルプロパノンであることを特徴とするコーティング。

【請求項71】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記光開始剤(C)が(4-オクチルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートであることを特徴とするコーティング。

【請求項72】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、さらに、

(A), (B) および (C) の総重量に対して約0.1ないし約10重量パーセントのメルカプト官能性連鎖移動剤(H)を含むことを特徴とするコーティング。

【請求項73】 請求項52の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、さらに、

(A), (B) および (C) の総重量に対して約5ないし約60重量パーセントの、(A), (B) および

(C) のみを含む組成物の屈折率に比べて、屈折率を上げることができるモノマーまたはオリゴマー(G)を含むことを特徴とするコーティング。

【請求項74】 請求項73の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記モノマーまたはオリゴマー(G)が(i)芳香族部分; (ii)反応性末端を与える部分; および(iii)炭化水素部分を含むことを特徴とするコーティング。

【請求項75】 請求項73の光学的に有用な物品表面の放射線硬化可能なコーティングにおいて、前記モノマーまたはオリゴマー(G)が、ポリアルキレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート類; ポリアルキレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート類; およびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とするコーティング。

【請求項76】 請求項1の硬化した組成物を被覆した光ファイバー。

【請求項77】 請求項25の硬化した組成物を被覆した光ファイバー。

【請求項78】 請求項27の硬化した組成物を被覆した光ファイバー。

【請求項79】 請求項28の硬化した組成物を被覆した光ファイバー。

【請求項80】 光ファイバー、および前記ファイバーに適用され、該ファイバーを包囲し、さらに引張モジュラスが少なくとも約40,000psiでガラス転移温度が少なくとも約50℃の硬化オリゴマーになる連続コーティングを含む被覆光ファイバーにおいて、該オリゴマー物質が、硬化前に、

ポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とし、反応性末端を含有する脂肪族ウレタンオリゴマー; 該オリゴマーと反応しうる炭化水素質粘度調節成分; および任意の光開始剤を含むことを特徴とする被覆光ファイバー。

【請求項81】 光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティングの調製方法において、

(A) 約10ないし約90重量パーセントの、(i)炭化水素部分の分子量が約500ないし約4,000の炭化水素ポリオール; (ii)反応性ポリイソシアナート、および(iii)反応性末端を与えることができる末端閉塞モノマーの反応生成物である末端反応性ウレタンオリゴマー;

(B) 約10ないし約90重量パーセントの、(A)の反応性末端と反応しうる少なくとも一つの末端基を末端に有し、炭素原子が6ないし20個の炭化水素モノマー; および

(C) 場合により、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤

(ただし上記パーセントはすべて、(A), (B) および (C) の総重量に対する重量パーセント) を含む組成物を配合することを特徴とする方法。

【請求項82】 光ファイバー用放射線硬化可能な二次コーティングの調製方法において、

(I) 約10ないし約90重量パーセントの、ポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とし、反応性末端を含む脂肪族ウレタンオリゴマー;

(II) 約20ないし約60重量パーセントの、(I)の反応性末端と反応しうる炭化水素質粘度調節成分;

(III) 場合により、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤

(ただし、上記パーセントは、(I), (II) および (III) の総重量に対する重量パーセント) を含む組成物を配合することを特徴とする方法。

【請求項83】 光ファイバー用放射線硬化可能な二次コーティングにおいて、

(I) 約40ないし約80重量パーセントの、ポリエーテル主鎖を基材とする脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー混合物;

(II) 約25ないし約50重量パーセントの、イソボルニルアクリレートとヘキサシクロヘキシルアクリレートとの混合物;

(III) 約2.0ないし約7.0重量パーセントのヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤; および

(IV) 約0.5ないし約1.5重量パーセントのチオジエチレンビス(3,5-ジ第三級ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロキシナメート安定剤

(ただし、上記パーセントはすべて、(I), (II) および (III) の総重量に対する重量パーセント) を含むことを特徴とする二次コーティング。

【請求項84】 請求項83の光ファイバー用放射線硬化可能な二次コーティングにおいて、さらに、表面張力調節添加剤を含むことを特徴とする二次コーティング。

【請求項85】 光ファイバー用放射線硬化可能なコーティングにおいて、

(I) 約40ないし約80重量パーセントの、ポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とするアクリレート化脂肪族ウレタンオリゴマー；および

(II) 約25ないし約50重量パーセントのイソボルニルアクリレートとヘキサジオールジアクリレートとの混合物；および

(III) 約2.0ないし約7.0重量パーセントのヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤

(ただし上記パーセントはすべて、(I)、(II)および(III)の総重量に対する重量パーセント)を含むことを特徴とするコーティング。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】 発明の背景

本出願は1989年5月11日出願の米国特許出願第350,239号の継続出願の1991年8月8日出願の米国特許出願第742,531号の一部継続出願である。

#### 【0002】 被覆光ファイバー概説

本発明は光ファイバー用の放射線硬化可能な一次および二次コーティングならびに該コーティングを含有する光ファイバーに関する。

【0003】 最近まで、光ファイバー業界は、大洋横断ケーブルまたは大陸横断ケーブルの場合のように、光ファイバーを長距離を横断させるのに使用する所謂「長距離」用途に専念していた。該用途では、隠ぺいされる地中または海底環境ではかさばった保護ケーブル物質で光ファイバーを保護する必要がある、したがって光ファイバーは直接環境の被害は受けなかった。

【0004】 光ファイバー市場の最近の傾向は光ファイバーを家庭用に使う特定区域のネットワークにある。該用途における光ファイバーは厳しい温度および湿度の極端な状態を含む従来のガラスファイバーの用途よりも、はるかに厳しい条件に直かに曝される。その結果、従来用いられていたコーティングはこのような不利な条件下ではうまく機能せず、したがって、高性能コーティングの開発に対する要望が生じた。このようなコーティングは上記条件に耐えうること、すなわち、熱的安定性、酸化安定性および加水分解安定性を有し、さらにファイバーを長期間、すなわち25年間にわたり保護しうる必要となった。

【0005】 光透過用に使用される光ファイバーは、延伸直後は、極めて頑丈で、本質的な欠点がほとんどないように調製することができる。しかし、このような新しいファイバーは、ほこりや湿気を含む環境条件に曝することによって極めて容易に害われる。小さな欠陥でさえも

ファイバーの強度を大幅に低下させて、脆くなり、弱い外力でも容易に破壊することがある。したがって、従来技術では、光ガラスファイバーは調製直後に少なくとも一つの樹脂被覆がクラッドされており、その最低の要求は該外力から下層の純ファイバーを保護することである。

【0006】 典型的には、少なくとも二つのコーティング、すなわち一次、または緩衝コーティングおよび二次コーティングが用いられている。内部、すなわち一次コーティングはガラスファイバーに直接適用され、硬化すると、ファイバーを曲げ、ケーブルにし、またはスプールに巻くときに生じる応力を和らげることによってファイバーの衝撃を緩和して保護する緩衝剤として働く軟質で、ゴム状のしなやかな物質になる。さもないと、該応力がファイバーの微小曲げ(microbending)を誘起して、伝播する光の減衰を招き、不十分な信号伝送を生じるかもしれない。二次コーティングは一次コーティングの上に適用されて、処理および使用中、ガラスファイバーに対する損傷を防ぐ硬い、強靱な保護外層として機能しなければならない。

#### 【0007】 一次コーティング

一次コーティングにはある特性が望ましく、二次コーティングには他の特性が望ましい。たとえば、一次コーティングは熱的および加水分解的エージングの間にガラスファイバーに対して適当な付着性を保持しなければならないが、接続するためには剥離可能でなければならない。一次コーティングの引張モジュラスは、微小曲げを誘起し、さらに必然的な不十分な信号伝送をひき起こすことがあるファイバーにかかる応力を容易に軽減することによってファイバーの衝撃を和らげて保護できるほど低くなければならない。このクッション効果は、ファイバーがその耐用期間の間に曝されることがある温度範囲にわたり保持されなければならない。したがって、一次コーティングはガラス転移温度(T<sub>g</sub>)の低いことが必要である。この低いガラス転移温度は、考えられる使用温度範囲にわたってコーティングがゴム状態のままであることを確実にする。

【0008】 一次コーティングは、また比較的高い屈折率、すなわち被覆されたファイバーのクラッド物質よりも高い屈折率をもつ必要がある。この大きい屈折率はガラスクラッドと一次コーティングとの屈折率の差を考慮に入れるものである。この差は逸脱した光信号をガラスコアから離れて屈折させる。

【0009】 一次(緩衝)コーティングの別の必要な性質は防湿性である。水分はコーティングそのものの強度だけでなくまた応力を受けている下層のガラスファイバーの強度をも急激に低下させる。該反応は加水分解および応力腐食による反応である。水分は、また一次(緩衝)コーティングのガラスに対する付着性に悪影響を及ぼし、離層を生じることも起りうる。したがって、コー

ティングはできるだけ疎水性であることが望ましい。好ましくは、一次コーティングの吸水値は5重量%未満であり、より好ましくは2.5重量%未満であるべきである。

#### 【0010】二次コーティング

同様に、二次コーティングも多くの必要かつ最適の性質をもたなければならない。二次コーティングは処理および使用中にファイバーを損傷させないようにする硬質保護層として働かなければならない。したがって、この二次コーティングは比較的高い、すなわち約50℃のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、および高い、すなわち25℃で約100,000psiの引張モジュラスをもつ必要がある。二次コーティングは最高使用温度よりも高いT<sub>g</sub>をもつことが望ましいが、そのわけは、ポリマーのT<sub>g</sub>点またはその近傍で、多くの物理的性質、たとえばモジュラス、引張強度、熱膨張係数、吸湿率等が温度の僅かな変動によって、大幅に変化するからである。これはファイバーの特性に大きな変化をもたらす。

【0011】さらに、一次コーティングと同様に、二次コーティングは湿気に曝されると、物理的性質が極微の変化を生じるはずである。多くのポリマーコーティング物質は、水が存在すると著しい加水分解、可塑化、軟化および保護機能の喪失を経験する。したがって、二次コーティングもできるかぎり疎水性にすることが望ましい。疎水性二次コーティングは、また一次コーティングがガラスファイバーそれ自体から水を遠ざけておく能力をも高め、したがって水分が誘発するガラスファイバーの加水分解および応力腐食を阻止する。

【0012】また、二次コーティングは、とくに一次コーティングを省略する態様においては、一次コーティングと同様に、逸脱する光を除去できるように、大きな屈折率、すなわち、好ましくはガラスファイバーのグラッド物質よりも大きい屈折率をもたなければならない。

【0013】二次コーティングの別の重要な性質は摩擦係数(COF)である。COFが低いとファイバーのスプールへの巻き付け、巻き戻しが容易になる。またCOFが低いとファイバーがケーブル構造体内を相互に沿って容易に滑動することができ、したがって応力を和らげる。しかし、COFがあまり低すぎると、ファイバーがスプール上に並んだままでとどまっている傾向が低下する。COFは主として二次コーティングの硬化性によって決まり、該コーティングがかなりの硬質表面に硬化する場合には、そのCOFは低い傾向がある。COFを低くするために種々のスリップ添加剤を加えることができるが、表面張力の問題、汚染、揮発性、ブルーミングのような悪影響がその使用によって生じることがある。

#### 【0014】両コーティングの望ましい特徴

第一コーティングにも、第二コーティングにもあてはまるさらに他の望ましい性質がある。たとえば、ファイバー製造業者は、ラインの高速化をもたらすので、早い硬

化速度の経済性を得るようにできるだけ迅速にファイバーを被覆するように刺戟されている。コーティング物質の硬化速度は、UV照射線量対モジュラス曲線をつくることによって求めることができる。コーティングのモジュラスが照射線量に対する独立性を示す最小UV照射線量が硬化速度と考えられる。このように、即硬化コーティングに対する要望があり；たとえば、高ライン速度は、ウェット・オン・ウェットで適用され、かつ同時に紫外線硬化させることができる一次および二次コーティングによって得られる。これを行う一つの方法が、1984年10月2日に発行されたCarl R. Taylorの米国特許第4,474,830号に記載されており、該特許は参考資料として、とくに本明細書に収録する。

【0015】この特許によれば、光ファイバーを第1および第2ダイを含むコーティングアプリーケーターに通す。第1ダイは、一次コーティング液をファイバーの長さの一部分の上に限定する。二次コーティング液は、第1ダイと第2ダイとのクリアランスからファイバー上に適用する。クリアランスは、ファイバーへの適用個所の近傍では実質的にいかなる二次コーティングの再循環も起らぬほど小さい。二次コーティング液は自由表面に適用するのが好ましい；すなわち、二次コーティング液はファイバーへの適用個所の極く近傍では第1ダイにも第2ダイにも接触しない。同様にして、別のコーティングを適用することもできる。

【0016】一次および二次UV硬化可能なコーティングのいずれにも望ましい別の目的は、硬化後コーティング中の未結合物質の量をできるだけ少なくすることである。硬化したコーティングが100%固体と考えられる場合でさえも、硬化してもポリマーの網目中には化学的に結合していない少量の物質がなお存在することができる。コーティング中に用いられる該物質の例には未反応モノマー、未反応光開始剤、ある種の無官能性添加剤等がある。過剰量の該物質の存在は、該成分の経時的な揮散がコーティングの物理的性質を変化させることがあるので、望ましくない。たとえば、一次コーティングからの揮発性物質が二次コーティング中に浸透して、それを可塑化させる傾向があり、さらに強度の低下をもたらすことがある。また揮発性物質が不快臭の生成をひき起こすこともある。

【0017】両光ファイバーコーティングのさらに他の重要な性質は粘度およびシェルフライフである。良好なシェルフライフは少なくとも6ないし12ヶ月の配合物の安定性と考えられる。粘度は、典型的には、コーティングを適用する温度の制御によって若干調節することができる。しかし、適用時にはコーティングの適当なレオロジーおよび処理を維持するように十分に高いが、しかし、脱泡を容易にし、かつ調製時に必要な熱量をできるだけ少なくするように十分低く粘度を設定するのが有利

である。過熱は、重合の熱開始反応によると思われる早期のゲル化または増粘をもたらすことがあるので望ましくない。

#### 【0018】従来技術のコーティング

従来技術には、種々の単層または複層のファイバーコーティングがある。これらの中にはエポキシ系またはウレタン系樹脂がある。しかし、これらの樹脂の多くは硬化が遅く；疎水性に乏しいかまたは加水分解安定性、熱安定性および酸化安定性に乏しく；さらに好ましくない黄変性がある。

【0019】また、紫外線に曝露すると硬化する一次（緩衝）コーティングも開発されている。しかし、このような従来技術の一次コーティングは、これまでのところあまり防湿性がなく前記のような欠点をいくらか有している。

【0020】これらの欠点をなくするために、従来技術の一次コーティングを被覆した光ファイバーは優れた防湿性および耐摩耗性を有する強靱で可撓性のあるオーバーコートを上塗りしている。従来技術のコーティングには押出ナイロン「外被」コーティングがあるが、該コーティングは紫外線硬化コーティングよりも高価で、適用が難しい。

【0021】したがって、本発明は、硬化すると、最高の熱安定性、酸化安定性および加水分解安定性を有する一次および二次コーティングにおいて、該一次コーティングはガラスファイバーに適切に付着するが、剥離可能でもあり；該ファイバーに適当な衝撃緩和を与え；ガラス転移温度が比較的低く；かつファイバーにかかる応力を緩和することができることを特徴とするコーティングを提供しようとするものである。二次コーティングは硬質保護層として働き；比較的高いガラス転移温度および高引張モジュラスを有し；水分に耐える疎水性であり；高屈折率を有し；かつ適当な摩擦係数値をもたなければならない。さらに、該両コーティングはウェット・オン・ウェット用に配合することができ、同時に、工業的に好ましい硬化速度で放射線硬化させることができる。

【0022】1989年5月11日に出願された米国特許出願第350,239号の継続出願であり、本出願が一部継続出願に当る1991年8月8日出願の米国特許出願第742,531号において、アクリレート系またはメタクリレート系成分から調製され、上記の特性に関して優れた性能を有するコーティング組成物が開示された。該出願はアクリレート変性の一次および二次コーティングを開示し、一次コーティングはアクリレートウレタンオリゴマー；アルキルアクリレートモノマー；屈折率調節剤；接着増進剤；および光開始剤を含んでいる。二次コーティングはポリエステルを基材とするアクリレートウレタンオリゴマー；（メタ）アクリレート化合物；および光開始剤を含んでいる。

#### 【0023】発明の要約

ところで、原出願の組成物に優れた性質を与えるのは、該成分の末端基ではなくて官能性主鎖であることが見出された。したがって、原出願のアクリレート系またはメタクリレート系組成物に類似するが、なんらかの反応性末端基を有する系も、これら要件を満たすのに同様に適している。これらの出願は参考資料としてとくに本明細書に収録する。

【0024】このように、本発明は、優れた性能のコーティングを提供するために、放射線照射または遊離基開始反応もしくはカチオン硬化による他の手段で反応させることができる種々の他の典型的な末端基を含む類似の系に関するものである。該末端基には、決してこれに限定されないけれども、チオレン系（多官能チオール類および不飽和ポリエン類、たとえばビニルエーテル類；ビニルスルフィド類；アリルエーテル類；および二環式エン類の反応による）のような遊離基系；アミン-エン系（多官能アミン類および不飽和ポリエン類の反応による）；アセチレン系；成分の反応性部分が末端ではなくて中間にある系；他のビニル（たとえばスチレン）系；アクリルアミド系；アリル系；イタコン系およびクロトン系；ならびにカチオン硬化系たとえばオニウム塩誘起ビニルエーテル系および開環によって反応する末端エポキシ系；ならびに反応性末端を有する化合物を基材とする任意の他のものがある。実際には、放射線照射または他の手段によって硬化するが、硬化した組成物の望ましい性質（すなわち、酸化安定性、熱安定性および加水分解安定性ならびに防湿性）に悪影響を及ぼさない実質的に任意の末端基が想定されている。

【0025】本発明の原出願にまさる別の貢献は、原出願中で必要といわれた前記三つの成分は、ある環境では任意であるという発見である。

【0026】これらの成分の一つは、シラン接着増進剤であって、中温または低温、低湿度の環境では必要ないことが今も見出された。

【0027】現在、任意であることがわかっている別の他の成分は芳香族部分を含むモノマーまたはオリゴマーであり；場合によっては、屈折率を調節しうる該モノマーまたはオリゴマーを添加せずに組成物自体が本発明に適当な屈折率を与えることができる。

【0028】また、光開始剤は、場合によっては任意であり；たとえば、遊離基系の電子線硬化を想定する場合には光開始剤を省くことができる。

【0029】したがって、本発明の好ましい態様においては、広範囲の光ファイバー用放射線硬化可能な一次および二次コーティングが与えられている。一次コーティングはファイバー基質よりも屈折率が高く、ガラス転移温度および引張モジュラスは比較的小さい（すなわち、それぞれ、約-20℃未満および25℃で約500psi未満）。二次コーティングはガラス転移温度が比較的高く（すなわち、約50℃）、引張モジュラスは25℃で

約100,000psiである。二次コーティングは、また、単層適用における逸脱した光を除去するために、光ファイバーのクラッド物質よりも高い屈折率を有している。本発明の二次コーティング単独か、または一次および二次コーティングで被覆された光ファイバーも開発されている。

【0030】本発明の光ファイバー用放射線硬化可能な一次コーティングは、一つの好ましい態様において、下記を含む。

【0031】(A) (i)炭化水素部分の分子量が約500ないし約4,000の炭化水素ポリオール；(ii)脂肪族ポリイソシアナート；および(iii)反応性末端を与えることができる末端閉塞したモノマーの反応生成物である約10ないし約90重量パーセントの末端反応性ウレタンオリゴマー；

(B) (A)の反応性末端と反応することができる少なくとも一つの末端基を末端に有する約10ないし約90重量パーセントの炭素原子が6ないし20個の炭化水素モノマー；および

(C)場合により、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤。上記一次コーティングの重量パーセントはすべて(A)、(B)および(C)の総重量に対するものである。

【0032】オリゴマー(A)の炭化水素ポリオール部分の分子量は約600ないし約4,000の範囲にあるのが好ましい。

【0033】一次コーティングは場合により、他の物質、たとえば、架橋剤；有機官能性シラン接着増進剤；連鎖移動剤、好ましくはメルカプト官能性連鎖移動剤；少なくとも一つの安定剤；および組成物の屈折率を高めることができるモノマーまたはオリゴマーを含むことができる。

【0034】本発明の二次コーティングは、好ましい態様において、下記を含む。

【0035】(I)ポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とし、反応性末端を含有する約10ないし約90重量パーセントの脂肪族ウレタンオリゴマー；

(II) (I)の反応性末端と反応することができる約20ないし約60重量パーセントの炭化水素質粘度調節成分；および

(III)場合により、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤であって該二次コーティングの前記重量パーセントはすべて、(I)、(II)および(III)の総重量に対するものである。

【0036】被覆光ファイバーおよび被覆光ファイバー調製方法が開発されている。一つの態様では、プロセスは前記のような一次および二次コーティング層を光ファイバーに順次適用し、さらに該コーティング層を放射線硬化させることを含んでいる。

【0037】本発明のコーティング組成物は、また他の

被覆用および保護用にも有用である。該組成物は、ガラス、セラミック、花こう岩、大理石の表面上等に有効なように配合することができる。

#### 【0038】好適な態様の説明

本発明は、一部は、光ファイバー用放射線硬化可能な一次および二次コーティングに関する。被覆される光ファイバーはガラスコアおよびガラスクラッド層を含むことができる。コアは、たとえば、ゲルマニウムまたはリンの酸化物をドーピングしたシリカを含み、クラッド層は、フルオロ硅酸塩のような純硅酸塩またはドーピングされた硅酸塩を含むことができる。もしくは、ファイバーはポリマーをクラッドしたシリカガラスコアを含むことができる。該ポリマークラッドの例にはポリジメチルシロキサンのようなオルガノシロキサンまたはフッ素化アクリルポリマーがある。

【0039】一次コーティングは硬化したときに、とくに次の性質をもたなければならない。すなわち、防湿性；適用および剥離の容易さ；低揮発分量；ファイバーの耐用年数全般にわたる低引張モジュラス；低ガラス転移温度；ならびに長いシェルフライフ。

【0040】二次コーティングは硬質保護層を形成し；比較的高いモジュラスおよびガラス転移温度を有し；さらにまた防湿性でなければならない。

【0041】両コーティングは透明で；悪臭がなく；即硬化性で；高温および高湿の環境でエージングされても付着性を保っていなければならない。

【0042】本発明は、組成物の必須（および任意）成分の主鎖部分が、組成物に優れた性能を与えること、および本発明の種々の成分を配合する際にある種の要件を満たす末端基を使用できるという認識に関するものである。成分が放射線または他の開始反応に曝されると反応する末端基を含んでいること、すなわち、成分が他の成分の末端または基と反応しうる少なくとも一つの末端または基を含んでいることが必要なだけである。反応基は、硬化すると、硬化した組成物が受けるとされる熱的、加水分解性および酸性応力に対して安定な組成物を生成しなければならない。

【0043】さらに、末端基は放射線または他の開始反応に曝されると十分に硬化するように反応しなければならないけれども、末端基は、必要な場合でも、「ワンパッケージ」システムが実施不能と思われるほど、早期に硬化するような反応性があってはならない。

【0044】限定的であることを望まないけれども、これらの基準に合致するおおまかな二種類の系をここに説明し、例示する。一つの系は遊離基開始反応系であって、その多くの例は技術的に周知であって、その中のいくつかの種類を以下例示する。第二の系はカチオン硬化型の系であって、紫外線が存在すると反応性の酸が生成される。該カチオン硬化系は技術的に公知であって、たとえばGeneral Electric Corpor

ationに譲渡され、参考資料として本明細書にとくに収録されているJ. Crivelloの米国特許第3,981,987号および同第4,981,881号に概略開示されている。

【0045】しかしながら、また、これらの系は本発明に用いるのに適当な化学的非限定例を示すにすぎず；硬化した組成物の品質を損わないいかなる系も使用可能である。さらに、異なる反応系の混合物を含有する「混成」系も、その混合物がいずれの系の硬化をも妨害せず、また混合物が硬化した組成物に悪影響を及ぼさない限り、使用することができる。

【0046】遊離基系の例には、これに限定されないけれども、アクリレート系およびメタクリレート系；チオレン系；完全アリル系；他のビニル（たとえばスチレン）系；ノルボルネニル系；アクリルアミド系；イタコン系；クロトン系；アミン-エン系；アセチレン系；および内部反応系がある。

【0047】本明細書に例示する（メタ）アクリレート系以外の一つの好ましい遊離基系はメルカプタン（チオール）とポリエンとの反応を含み、両成分が理論量的比率で反応するチオレン系である。

【0048】チオレン系のポリエン成分は、理論的に、もっとも望ましくは電子に富む原子または基に結合した反応性の不飽和基を含有する任意の成分であることができる。したがって、好ましいポリエンは多官能ビニルエーテルで他の適当な基には、これに限定されないけれども、アリルエーテル類；ビニルスルフィド類；スチレン類；アクリルアミド類およびアセチレン類がある。

【0049】他の適当な種類の化合物には、エステル官能性が加水分解安定性を危うくするかもしれないけれども、ノルボルネンカルボキシレート（シクロペンタジエンとアクリレートとの反応生成物）のような二環式エン類がある。

【0050】チオール（メルカプタン）成分については、6ないし18個の炭素原子、好ましくは8ないし16個の炭素原子を含有する1,10-デカンジチオールのような第一級チオール、または1ないし4個のチオール基を含む任意の直鎖状、環状もしくは分枝状炭化水素チオールを使用することができる。第一級チオールがもっとも反応性が高いために好ましく、第二級チオールがこれに次ぎ、もっとも反応性の少ない第三級チオールが最後である。

【0051】もしくは、たとえばメルカプトアセテートまたはメルカプトプロピオネートのように、メルカプタンの硫黄原子がカルボニル基の近くにある場合には、エステル基の存在によって加水分解安定性が弱められるかもしれないけれども、さらに高い反応性が得られる。

【0052】上記のように、他にとるべき系はカチオン硬化系である、該系は、紫外線に曝されると塩がカチオンを生成するヨードニウム、スルホニウム、アルソニウ

ム、アゾニウム、ブロモニウムまたはセレニウムのようなオニウム塩を必要とする。該オニウム塩は、組成物の極めて疎水性の成分との相溶性を改善するために、飽和炭化水素部分を結合させることによって変性するのが望ましい。該カチオン硬化反応基の非限定な例にはビニルエーテル類（すべての反応性成分が末端ビニルエーテルである）；および開環によって反応する（たとえばシクロヘキセンオキシドとオキシランとの反応またはグリシジルエステル間の反応）末端エポキシ系がある。

#### 【0053】一次（緩衝）コーティング

本発明の一次コーティング組成物は三つの基本的成分、(A)、(B)および(C)を含んでいる。

#### 【0054】A. 炭化水素系オリゴマー

第一の成分は、特定の炭化水素系オリゴマー(A)である。この成分は、組成物の(A)、(B)、(C)成分の総重量に対して、組成物の約10ないし約90重量パーセントを占める。このオリゴマーは(A)ないし(C)成分の総重量に対して組成物の約15ないし約85重量パーセントを占めるのが好ましく、約20ないし約80重量パーセントを占めるのがさらに好ましい。

【0055】本発明に用いられる特定の炭化水素系オリゴマーは硬化した系に対して、良好な熱的安定性、酸化安定性および加水分解安定性を与えるように選択された。

【0056】軟質で、しなやかで、ガラス転移温度が低いようなコーティングを生成することができる種々の種類のUV硬化可能なオリゴマーが存在することは技術的に公知になっている。末端がアクリレートまたはメタクリレートのモノマーは紫外線で硬化しやすいのでとりわけ一般的に用いられている。技術的に公知の一つの系は基材樹脂として、アクリレートで末端閉塞したポリブタジエン系ゴムまたはゴム変性アクリレートモノマーである。これらの系は優れた低温性を有し、適当に疎水性であるけれども、その内部の炭素-炭素二重結合（不飽和）が長期間にわたって酸化を受けやすくさせる。

【0057】該組成物の基材樹脂としてアクリレート化シリコン類を用いることも技術的に公知である。これらのものは良好な低温性および疎水性を有するけれども、適切に高い屈折率を有するように配合することは難しく、熱安定性に乏しい傾向があり、かつ被覆されたファイバーに信号の減衰をもたらすことがある水素放出作用を受けやすいかもしれない。

【0058】技術的に公知のさらに別の系はアクリレート化フルオロカーボンの使用を包含している。これらのものは、適当に疎水性で、熱安定性があるけれども、典型的にはほとんどの非ハロゲン化有機化合物と相溶しない。さらに、該化合物は他の系に比べ極めて高価である。

【0059】従来技術の系の多くの欠点を克服するために、本発明の一次コーティングは水素化ポリブタジエン

主鎖を基材とするウレタン系を利用する。一般に、ポリエーテルまたはポリエステルを基材とするウレタンアクリレート系は通常、耐水性に乏しく、また熱不安定性を特徴としている。さらに、芳香族イソシアナートを基材とする公知のウレタンオリゴマーは熱不安定性を示し、黄変する傾向があった。ポリエーテル系ウレタンアクリレートはすこぶる低いTg性を有するけれども、単独で使用した場合には、概して光ファイバー用として十分なほど疎水性でなく、また酸化されやすい。ポリエステル系ウレタンアクリレートは熱安定性は良好であるが、加水分解を受けやすい。さらに、反応物に反応性末端を与えることができるアクリレートおよびメタクリレート以外の他の末端基も、本発明の目的に極めて適切であることがここに見出された。

【0060】したがって、本発明の一次コーティングは、組成物のその他の成分とともに、前記の多くの問題点を除くオリゴマーを使用する。

【0061】本発明の一次コーティングに用いられるオリゴマー(A)は、(i)炭化水素部分の分子量が約500ないし約4,000の炭化水素ポリオール；(ii)脂肪族ポリイソシアナート；および(iii)反応性末端を供給できる末端閉鎖モノマーの反応生成物である。

【0062】炭化水素ポリオール(i)は複数のヒドロキシル末端基を含有し、かつオリゴマーに炭化水素主鎖を付与する直鎖状または分枝状炭化水素によって与えられる。炭化水素部分は約500ないし約4,000、好ましくは約600ないし約4,000の分子量である。この場合の分子量は、塩化メチレン溶剤を用い、ポリスチレンの分子量標準品に対して測定されるゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって求められる。「炭化水素」とは多数のメチレン基(-CH<sub>2</sub>-)を含み、内部不飽和および／またはペンダント不飽和を含むことができる非芳香族化合物を意味する。硬化した光ファイバーコーティングの長期安定性は不飽和度が減少するにつれて向上するので、完全飽和(すなわち、完全水素化)炭化水素が好ましい。適当な炭化水素ポリオールには、これに限定されないけれども、ヒドロキシル末端の完全または部分水素化1,2-ポリブタジエンポリオール；9ないし21の沃素価まで水素化した1,2-ポリブタジエンポリオール；完全または部分水素化ポリイソブチレンポリオール；ポリブテンポリオール；水素化ダイマージオール；これらの混合物等がある。炭化水素ポリオールは実質的に完全に水素化していることが望ましく、したがって好ましいポリオールは水素化1,2-ポリブタジエンである。

【0063】ポリイソシアナート成分(ii)は非芳香族炭化水素である。芳香族ポリイソシアナートを基材とするオリゴマーは硬化した塗膜に黄変を与える。炭素原子が4ないし20個の非芳香族ポリイソシアナートを使用することができる。適当な飽和脂肪族ポリイソシアナート

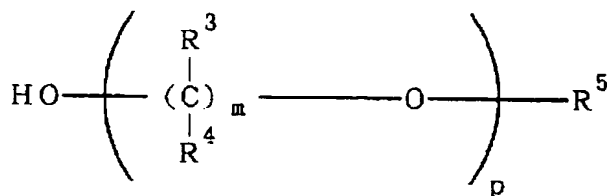
トには、これら限定されないけれども、イソホロンジイソシアナート；ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート；1,4-テトラメチレンジイソシアナート；1,5-ペンタメチレンジイソシアナート；1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート；1,7-ヘプタメチレンジイソシアナート；1,8-オクタメチレンジイソシアナート；1,9-ノナメチレンジイソシアナート；1,10-デカメチレンジイソシアナート；2,2,4-トリメチル-1,5-ペンタメチレンジイソシアナート；2,2'-ジメチル-1,5-ペンタメチレンジイソシアナート；3-メトキシ-1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート；3-ブトキシ-1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート；オメガ、オメガ'ジプロピルエーテルジイソシアナート；1,4-シクロヘキシルジイソシアナート；1,3-シクロヘキシルジイソシアナート；トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート；およびそれらの混合物がある。イソホロンジイソシアナートが好ましい脂肪族ポリイソシアナートである。

【0064】ヒドロキシル末端炭化水素とジイソシアナートとの反応速度は、100ないし200ppmの量の触媒を使用することによって速めることができる。適当な触媒には、これに限定されないけれども、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジ-2-ヘキソエート、オレイン酸第一錫、オクタ酸第一錫、オクタン酸鉛、アセト酢酸第一鉄、およびトリエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチル-エチルアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、ピペラジン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルラウリルアミンのようなアミン類ならびにそれらの混合物がある。好ましい触媒はジブチル錫ジラウレートである。

【0065】末端閉塞モノマー(iii)は少なくとも一つの反応性末端を与えることができるモノマーである。例示的な末端基は下式にあてはまる。

【0066】

【化5】



(式中、R<sup>5</sup>はアクリル、メタクリル、ビニル、アリル、スチレン、アクリルアミド、ノルボルネニル、アセチレン、エポキシ、メルカプト、アミノ、イタコンおよびクロトンより成る群から選ばれ；R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は別個に水素、メチル、エチルまたはプロピルより成る群から選ばれ；mは1から10までの整数で、pは0または1である。)

末端閉塞モノマーとして使用可能な化合物の例には、こ

れに限定されないけれども、アクリレート類、メタクリレート類、ビニルエーテル類、ビニルスルフィド類、アリル類、二環式エン類、メルカプタン類、アセチレン類、エポキシド、アミン類、スチレン類、アクリルアミド類等がある。末端閉塞モノマーとして用いることができる適当な末端ヒドロキシル化合物には、これに限定されないけれども、ヒドロキシエチルアクリレート；ヒドロキシエチルメタクリレート；ヒドロキシプロピルアクリレート；ヒドロキシプロピルメタクリレート；ヒドロキシブチルアクリレート；ヒドロキシブチルメタクリレート；ヒドロキシブチルビニルエーテル；ヒドロキシエチルメルカプタン；ヒドロキシプロピルメルカプタン；ヒドロキシエチル-3-メルカプトプロピオネート；およびヒドロキシプロピル-3-メルカプトプロピオネートがある。

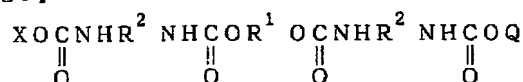
【0067】アクリレートベース系では、好ましい末端閉塞モノマーはヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレートである。チオレン系またはカチオン硬化系では、好ましい末端閉塞モノマーはヒドロキシブチルビニルエーテルまたは、チオレン系の場合には、ヒドロキシプロピルメルカプタンである。

【0068】ポリオール、ジイソシアナートおよび末端閉塞モノマーのモル比はほぼ1：2：2が好ましい。

【0069】好ましいオリゴマーは下式に基づいてい  
る。

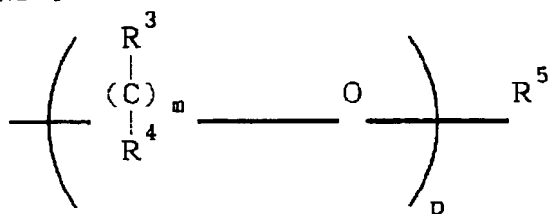
【0 0 7 0】

【化6】



〔式中、 $R^1$  は完全または部分水素化1，2-ポリブタジエン；9ないし21の沃素価まで水素化した1，2-ポリブタジエン；完全または部分水素化ポリイソブチレン；ポリブテン；および水素化ダイマーより成る群から選ばれる分子量が500ないし4，000（好ましくは600ないし4，000）の直鎖状または分枝状水素ポリマーで； $R^2$  は炭素原子が6ないし20個の直鎖状、分枝状または環状アルキレンで；かつXおよびQはそれぞれ別個に（a）下式の基；

【化7】



(式中、 $R^{\cdot}$ ,  $m$ および $p$ は前記同様である) または  
(b) 炭素原子が9ないし20個の飽和アルキル基であるが、ただし上記オリゴマーが少なくとも一つの反応性

末端基をもたなければならぬものとする。]

とくに好ましいモノマーはR<sup>5</sup> がアクリル系またはメタクリル系のモノマーであって；このオリゴマーは、Leeらの米国特許第4, 786, 586号に開示されており、該特許は参考資料として本明細書に収録する。

【0071】上記のオリゴマーは、飽和炭化水素主鎖がオリゴマーに、適当な疎水性ならびに熱安定性、酸化安定性および加水分解安定性を与えるので、とくに適している。オリゴマーのガラス転移温度はほぼ $-20^{\circ}\text{C}$ で、後で述べる添加剤を混和することによって低下させることができる。

【0072】このオリゴマーを含有する一次コーティングは5重量%未満、好ましくは2重量%未満の吸水値を有する。

【0073】別のとくに好ましいオリゴマーは、上記オリゴマーのビニルエーテル類似物またはメルカプト類似物、すなわち、 $R^5$  がそれぞれ、ビニルかまたはチオールのものである。このオリゴマーも、それを含有する硬化したコーティングに、優れた熱安定性、酸化安定性および加水分解安定性を与える。

【0074】B. 炭化水素モノマー

一次コーディング組成物の組成物中第二の必須成分は、  
 (A) の反応性末端と反応しうる少なくとも一つの末端基を末端に有する炭化水素モノマーである。モノマーの炭化水素部分は 6 ないし 20 個、好ましくは 8 ないし 18 個の炭化水素を有する。このモノマー (B) は直鎖状、分枝状または環状であることができる。この成分は、組成物の (A), (B) および (C) 成分の総重量に対して、組成物の約 10 ないし約 90 重量パーセントを占める。該成分は (A), (B) および (C) 成分の総重量に対して、約 15 ないし約 85 重量パーセントを占めるのが好ましく、約 20 ないし約 80 重量パーセントを占めるのがより好ましい。この第二成分は (A) の反応性末端と反応しうる一つ以上の末端基を有するものである。したがって、たとえば、アクリレート系では、該成分は末端がアクリレートまたはメタクリレートであろうし；チオレン系では、末端がビニルエーテルまたはメルカプタンであろうし；カチオン硬化系では、末端がビニルエーテルであろう。

40 【0075】モノマーは上記の極めて疎水性のオリゴマ  
ーと相溶しうるものであるように選択される。該モノマ  
ーは、また、軟らかく硬化し、Tgの低いものであり、  
したがってそれを含む組成物のTgを低くするようなも  
のであるように選択される。該モノマーの適当な例に  
は、これに限定されないけれども、アクリレート類およ  
びメタクリレート類、たとえばヘキシルアクリレート；  
ヘキシルメタクリレート；2-エチルヘキシルアクリレ  
ート；2-エチルヘキシルメタクリレート；イソオクチ  
ルアクリレート；イソオクチルメタクリレート；オクチ  
50 ルアクリレート；オクチルメタクリレート；デシルアク



リレート；デシルメタクリレート；イソデシルアクリレート；イソデシルメタクリレート；ラウリルアクリレート；ラウリルメタクリレート；トリデシルアクリレート；トリデシルメタクリレート；パルミチンアクリレート；パルミチンメタクリレート；ステアリルアクリレート；ステアリルメタクリレート； $C_{14}-C_{15}$ 炭化水素ジオールジアクリレート； $C_{14}-C_{15}$ 炭化水素ジオールジメタクリレート；第一級 $C_6-C_{18}$ 炭化水素ジチオール類、たとえば1, 10-デカンジチオール；第二級または第三級ジチオール類（第一級チオール類よりは反応性に乏しい）； $C_6-C_{18}$ チオール化エステル類たとえばメルカプトアセテートエステル類またはメルカプトプロピオネートエステル類（反応性は好ましいが、長期の加水分解安定性に欠けるかもしれない）； $C_4-C_{18}$ 炭化水素ジオールジビニルエーテル類、たとえばヘキサンジオールジビニルエーテル；ラウリルビニルエーテル；エチルヘキシルビニルエーテル；イソデシルビニルエーテル；ブタンジオールジビニルエーテル；シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル； $C_{14}$ ジオールジビニルエーテルおよび $C_{15}$ ジオールジビニルエーテルの混合物；ならびに上記の混合物がある。

【0076】好ましいアルキルアクリレートモノマーにはステアリルアクリレート、ラウリルアクリレートおよびイソデシルアクリレートがある。とくに好ましいモノマーはラウリルアクリレートである。好ましい他の炭化水素モノマーには $C_{10}$ ジチオール、1, 10-デカンジチオール、およびジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテルがある。

【0077】モノマーは、一次コーティング組成物全体を、ブルックフィールド粘度計の型式LVT、スピンドル速度6 rpm、スピンドル番号34により25℃で測定して約2,000cps（センチポアズ）ないし10,000cpsの範囲内の粘度に調節するだけの量を使用する必要がある。

#### 【0078】C. 光開始剤

一次コーティング組成物の三番目の任意成分は光開始剤(C)である。遊離基系では、紫外線硬化を想定する場合にのみ光開始剤が必要であって；たとえば遊離基系の電子線硬化を実施しようというような他の態様では、光開始剤を省くことができる。しかし、カチオン硬化系では、電子線硬化を実施しようとする場合であっても、光開始剤は必要である。

【0079】光開始剤は、放射線硬化を促進させるのに少量ではあるが有効な量を用いる場合に、組成物の早期ゲル化をひき起すことなく妥当な硬化速度を与えなければならない。さらに、光開始剤は硬化した光ファイバーコーティングの光学的透明度に害を与えてはならない。さらにまた、光開始剤はそれ自体、熱に安定で、黄変せず、効果的でなければならない。用いられる光開始剤の種類は遊離基型の系を用いるかまたはカチオン硬化型の

系を用いるかによって異なる。

【0080】適当な遊離基型の光開始剤には、これに限定されないけれども、以下のものがある。すなわち、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；ヒドロキシメチルフェニルプロパノン；ジメトキシフェニルアセトフェノン；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1；1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノ-1-オン；1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノ-1-オン；4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル-2-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン；ジエトキシフェニルアセトフェノン；およびこれらの混合物。

【0081】適当なカチオン硬化型の光開始剤には、これに限定されないけれども、たとえば、炭素原子が約4ないし約18個のアルキルまたはアルコキシ置換基のような飽和炭化水素部分を加えることによって、より疎水性にするように化学的に変性するのが好ましいヨードニウム、スルホニウム、アルソニウム、アゾニウム、プロモニウムまたはセレノニウムのようなオニウム塩類がある。とくに好ましいカチオン硬化型の光開始剤には、これに限定されないけれども、(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4-オクチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート；(4-デシルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート；および(4-オクタデシルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートがある。

【0082】光開始剤は、使用時に、(A)ないし

(C)成分の総組成物に対して、組成物の約0.05ないし約10重量パーセントを占めるのが好ましい。

(A)、(B)および(C)成分の総重量に対して、光開始剤の量は、約0.2ないし約8.0重量パーセントが好ましく、約0.3ないし約7.0重量パーセントがより好ましい。一般に、カチオン硬化態様は、遊離基態様よりも必要な光開始剤の量が少ない。

【0083】とくに好ましい遊離基型の光開始剤はヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンであって、とくに好ましいカチオン硬化型の光開始剤は(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートである。光開始剤を指示量で使用する場合には、照射線量対モジュラス曲線で測定して、1.0 J/cm<sup>2</sup>未満、好ましくは0.5 J/cm<sup>2</sup>未満の硬化速度を望むように光開始剤を選ぶ必要がある。

#### 【0084】D. 任意の架橋剤

他の任意成分は架橋剤(D)であって、チオレン型の系でを使用することができる。架橋剤は典型的には、多官能系を共反応させることができるポリエーまたはポリチオールである。適当な架橋剤の例はトリメチロールエタン

10

20

30

40

50

トリビニルエーテルである。使用時には、架橋剤は、

(A), (B) および (C) 成分の総重量に対して、組成物の約1ないし約50重量パーセント、好ましくは約5ないし約30重量パーセントを占める。

#### 【0085】E. 任意の安定剤

未硬化コーティングのシェルフライフ (貯蔵安定性) を向上させるだけでなく、また硬化コーティングの熱安定性および酸化安定性を高めるために、場合により、組成物中に一つ以上の安定剤を包含させることができる。適当な安定剤の例には、これに限定されないけれども、第三級アミン、たとえばジエチルエタノールアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、およびトリヘキシルアミン；ヒンダードアミン類；有機ホスフィット類；ヒンダードフェノール類；これらの混合物等がある。使用可能な酸化防止剤の若干の特定例には、これに限定されないけれども、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-第三級ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート；チオジエチレンビス (3, 5-ジ-第三級ブチル-4-ヒドロキシ) ヒドロシナメート；ブチル化パラクレゾール-ジシクロペンタジエンコポリマー；およびテトラキス [メチレン (3, 5-ジ-第三級ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)] メタンがある。さらに、ある種のシラン類を安定剤として極く少量、たとえば僅か約0.0001ないし約0.01重量パーセントほどの量を使用することができる。適当なシラン安定剤の一つの例は3-アミノプロピルトリメトキシシランである。

【0086】安定剤を使用する場合には、(A) ないし (C) 成分の重量に対して、約0.0001ないし約3.0重量パーセントの量の安定剤を添加することができる。(A) ないし (C) 成分の総重量に対して、約0.25ないし約2.0重量パーセントの範囲の安定剤を含むのが好ましく、約0.5ないし約1.5重量パーセントの範囲の安定剤を含むのがさらに好ましい。安定剤の望ましい性質には (1) 非移行性 (おそらく低極性および高分子量によって高められると思われる) および (2) 塩基度 (早期に重合を開始させる可能性がある残留酸を中和するのを促進させる) がある。好ましい安定剤はオクタデシル-3-(3', 5'-ジ-第三級ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネートおよびトリヘキシルアミンである。

#### 【0087】F. 任意の接着増進剤

ほかの任意の成分は接着増進剤 (F) である。接着は、離層のおそれがより大きい高湿度および高温環境でとくに関係の深い問題になっている。したがって、高湿度高温の条件下では接着増進剤は必要かもしれないけれども、低湿度低温の状況下 (すなわち、相対湿度約50%および約25℃を下回る) では不必要である。

【0088】ガラスに対する樹脂の接着を増進させるために、酸官能性物質または有機官能性シランを用いることは技術的に公知である。態様によっては、酸官能性

物質の方が有効な場合があるが、有機官能性シランの方が好ましい。酸官能性物質の物質に対して起りうる腐食性；ある系 (たとえばアミン-エン類) との反応性；および湿気に曝すと接着性を失う傾向があるため、酸官能性物質は比較的好まれない。シランはこれらの要因についてははるかに適切に機能し、したがって、すぐれた接着増進剤である。さらに、硬化中に系に一体化する官能性を有する接着増進剤を有して、その接着増進度を最大にするだけでなくまた未結合揮発分の量を最小にすることは有用なことである。系の化学に対して不利には反応しないシラン (たとえば、カチオン硬化系におけるアミノ官能性シラン) を選ぶことが必要である。

【0089】種々の適当な有機官能性シランには、これに限定されないけれども、アミノ官能性シラン；アクリルアミド官能性シラン；メルカプト官能性シラン；アリル官能性シラン；ビニル官能性シラン；メタクリレート官能性シラン；およびアクリレート官能性シランがある。接着増進剤はメトキシまたはエトキシ置換体も好ましい。

【0090】好ましい有機官能性シランには、これに限定されないけれども、メルカプトアルキルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン、アミノアルキルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシランおよびこれらの混合物等がある。

【0091】いうまでもなく、シランは系の残部と反応性があるように選ばれる。メタクリレート化シランは、硬化した系とよく一体化するように選ぶ場合には望ましいが、系の硬化速度をおそくする傾向がある。メルカプト官能性接着増進剤も、多くの系において、硬化中に化学的に一体化するが、系の硬化速度を著しく減速させることはない。しかし、チオレン系にメルカプト官能性接着増進剤を用いる場合には、ポリエン成分の化学量論を適宜調整することが必要である。アリル官能性シランおよびビニル官能性シランも、使用系によく一体化するように選択する場合には、これも望ましい。

【0092】湿潤条件下で接着を強める若干の好ましい有機官能性シランには、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマメルカプトプロピルトリメトキシシラン、ガンマメルカプトプロピル (ガンマメルカプトプロピル) トリエトキシシラン、ベータ (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、ガンマグリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3-ビニルチオプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリス (ベータメトキシエトキシ) シラン、ビニルトリアセトキシシラン、およびそれらの混合物がある。とくに好ましい接着増進剤はガンマメルカプトプロピルトリメトキシシランである。

【0093】シラン成分は、使用時に、本態様ではガラスであり、他の態様では、ガラス、ほうろう、大理石、

10

20

30

40

50

花こう岩等である無機質の表面に対する組成物の付着力を高めるために、少量ではあるが、有効な量を組成物に包含させなければならない。シラン成分は、使用時に、成分(A)、(B)および(C)の総重量に対して、組成物の約0.1ないし約3.0重量パーセントを占める。シランは、オリゴマー、炭化水素モノマーおよび光開始剤の総重量に対して、約0.2ないし約2.0パーセントを占めるのが好ましく、約0.3ないし約1.0パーセントを占めるのがより好ましい。

【0094】G. 芳香族部分を含有する任意のモノマー またはオリゴマー

別の任意成分は、組成物の屈折率を調節することができるモノマーまたはオリゴマー(G)である。場合によっては、オリゴマー(A)および/またはその他の成分の組成が組成物に適切に高い屈折率を与えるので、調節は不必要なことがある。いずれにせよ、配合物の屈折率は、理想的には、約1.48またはそれ以上でなければならない。任意のモノマーまたはオリゴマーは、使用時に、少なくとも、(1)芳香族部分、(2)反応性末端を与える部分、および(3)炭化水素部分を含んでい

る。この化合物は、使用時には成分(A)、(B)および(C)の総重量に対して、約60重量パーセントを超えない所定の目的に有効な量を使用すべきであり、一般には約5ないし約60重量パーセント、好ましくは約10ないし約40重量パーセント、より好ましくは約15ないし約30重量パーセントを占めるべきである。

【0095】モノマーまたはオリゴマーは前述の理由で屈折率を高めるために使用することができる。モノマーまたはオリゴマー(B)の芳香族部分はそれ自体屈折率を上げることができるけれども、このモノマーの炭化水素系オリゴマー(A)との相溶性を高めるためには炭化水素部分が必要である。反応性末端を含む部分は、該化合物を系全体と相溶可能なものとし、該化合物は、紫外線硬化させると、組成物の残りとの架橋することができる有効な反応基をもっているため、硬化した系の揮発分を最小限にする。

【0096】さらに、炭化水素性および反応基を含む芳香族モノマーまたはオリゴマーの例には、これに限定されないけれども、ポリアルキレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート類、たとえばポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレートまたはポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート；ポリアルキレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート類、たとえばポロエチレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレートまたはポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート；およびこれらの混合物がある。アクリレートまたはメタクリレート以外の末端を含む屈折率調節剤も、この成分の末端が系の残りと共に反応しさえすれば、これも適当である。

【0097】それぞれの場合に、フェニル基はコーティングの屈折率を高めるのに役立ち、ノニル成分は組成物を若干より疎水性にし、したがって疎水性オリゴマー(A)と相溶可能なようにする。このモノマーまたはオリゴマーを含む組成物の屈折率は、(A)、(B)および(C)のみを含む組成物の屈折率よりも高い。適当な一次コーティング組成物は、さらに、約1.48に等しいかまたはそれを上回る屈折率を有する必要がある。

【0098】一次コーティングの屈折率はファイバーのクラッドの屈折率よりも高くなければならない。本発明のコーティング組成物で被覆されたファイバーがダウンドープ(down-dope)される場合、すなわちファイバー自体の屈折率を下げるドーピング剤を含む場合には、この成分を添加しない場合でさえも、逸脱した信号は屈折して消失するように、コーティングの屈折率はファイバーの屈折率とは十分に差がある。このように、該態様においては、モノマーまたはオリゴマー(G)は組成物に必須のものではない。

【0099】H. 任意の連鎖移動剤  
必要または任意の前記(A)ないし(G)成分以外に、一次コーティングに種々の他の任意成分を使用することができる。たとえば、任意の連鎖移動剤(H)を、アクリレートまたはメタクリレート系のコーティングのモジュラスおよびガラス転移温度を制御するのに使用することができる。重合生成物の分子量、したがってモジュラスおよびガラス転移温度を制御する技術的に公知の一つの方法は一つ以上の連鎖移動剤を使用することである。配合物への連鎖移動剤の添加が生成するポリマーの分子量を下げ、低モジュラス、低ガラス転移温度のコーティングをもたらすことが前提に立っている。

【0100】アクリレート系またはメタクリレート系に使用可能な好ましい連鎖移動剤は、場合により炭素原子が少なくとも8個の炭化水素鎖を有するメルカプト化合物である。適当なメルカプト連鎖移動剤の例には、メチルチオグリコレート；メチルー3-メルカプトプロピオネート；エチルチオグリコレート；ブチルチオグリコレート；ブチルー3-メルカプトプロピオネート；イソオクチルチオグリコレート；イソオクチルー3-メルカプトプロピオネート；イソデシルチオグリコレート；イソデシルー3-メルカプトプロピオネート；ドデシルチオグリコレート；ドデシルー3-メルカプトプロピオネート；オクタデシルチオグリコレート；およびオクタデシルー3-メルカプトプロピオネートがある。パラチオクレゾール；チオグリコール酸；および3-メルカプトプロピオン酸も使用できるが、やや樹脂との不相溶性を呈することがあり、また臭気問題を生じるかもしれない。

【0101】とくに好ましい連鎖移動剤はオクタデシルー3-メルカプトプロピオネート(ODMP)である。

【0102】連鎖移動剤は、使用する場合には、成分(A)ないし(C)の総重量に対して組成物の約0.1

ないし約10.0重量パーセントを占める。連鎖移動剤は、(A)、(B)および(C)成分の総重量に対して、好ましくは約0.25ないし約5.0重量パーセント、さらに好ましくは、約0.5ないし約4.0重量パーセントを占める。適当な連鎖移動剤は、約1.0重量パーセントの水準で添加されると、組成物のガラス転移温度を約3℃だけ下げ、モジュラスを約100psiだけ減少させ、さらにガラスファイバーに対するコーティングの付着力を明らかに高める。約2.0重量パーセントを上回る量の連鎖移動剤を組成物に添加すると、組成物のモジュラスおよびガラス転移温度は望ましく低下するが、シェルフライフが幾分短くなる。

【0103】したがって、光ファイバーを被覆する一つの好ましい一次組成物は下記のものを含む。

【0104】(A)主鎖として水素化1,2-ポリブタジエンポリマーを有する約45ないし約65重量パーセントの脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；

(B)約10ないし約20重量パーセントのラウリルアクリレート；

(C)約15ないし約30重量パーセントのポリプロピレングリコールニルフェニルエーテルアクリレート；

(D)約0.3ないし約1.0重量パーセントのガンマメルカプトプロピルトリメトキシシラン接着増進剤；

(E)約2.0ないし約7.0重量パーセントのヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤；

(F)約0.5ないし約4.0重量パーセントのオクタデシル-3-メルカプトプロピオネート連鎖移動剤；および

(G)約0.5ないし約1.5重量パーセントのオクタデシル-3-(3',5'-ジ第三級ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート。

【0105】(ただし上記パーセンテージはすべて

(A)ないし(E)((A)も(E)も含めて)の総重量に対する重量パーセント。)

チオレン型の系を基材とする別の好ましい一次コーティングは下記のものを含む。

【0106】(A)主鎖として水素化1,2-ポリブタジエンポリマーを有する約30ないし約70重量パーセントのビニルエーテル末端脂肪族ウレタンオリゴマー；

(B)約5ないし約40重量パーセントの1,10-デカンジチオール；

(C)約2ないし約10重量パーセントのヒドロキシメチルフェニルプロパノン光開始剤；

(D)約1ないし約20重量パーセントのトリメチロールエタントリビニルエーテル架橋剤；および

(E)約0.001ないし約0.1重量パーセントのジエチルヒドロキシアミン安定剤；ならびに

(F)場合により、約0.3ないし約1.0重量パーセントのガンマメルカプトプロピルトリメトキシシラン接着増進剤。(ただし上記パーセントはすべて(A),

(B)および(C)の総重量に対する重量パーセント。)

さらに他の好ましい一次コーティング組成物は下記のものを含むカチオン硬化型の系である。

【0107】(A)主鎖として水素化1,2-ポリブタジエンポリマーを有する約20ないし約80重量パーセントのビニルエーテル末端脂肪族ウレタンオリゴマー；

(B)約5ないし約80重量パーセントのヘキサジオールジビニルエーテルのような、カチオン硬化によって(A)と反応しうるジビニルエーテル；

(C)約0.05ないし約5.0重量パーセントの(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートのようなヨードニウムカチオン硬化開始剤；および

(D)場合により、約0.3ないし約1.0重量パーセントのメルカプト官能性、ビニル官能性、(メタ)アクリレート官能性またはエポキシ官能性シラン。ただしパーセントはすべて(A)、(B)および(C)の総重量に対するものである。

【0108】二次コーティング

光ファイバー用二次コーティングのもっとも重要な性質は、これも、硬化後の良好な熱安定性、酸化安定性および加水分解安定性；硬度；高引張モジュラス；高ガラス転移温度；ならびに高屈折率である。本発明の二次コーティングは、したがって、これらおよび他の性質をもつように配合された。また本発明の二次コーティングは下記のものを含む。

【0109】(I)ポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とし、かつ反応性末端を有する約10ないし約90重量パーセントの脂肪族ウレタンオリゴマー；

(II)約20ないし約60重量パーセントの、(I)の反応性末端と反応しうる炭化水素質粘度調節成分；

(III)場合により、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤、上記重量パーセントはすべて

(I)、(II)および(III)の総重量に対するものである。

【0110】二次コーティングの反応性末端は、一次コーティング用に適当なものとして開示されている任意のものであることができ、二層被覆系の場合には、末端基の化学が相互に不利に作用しない限り、たとえばアミン-エン系およびカチオン硬化系では、一次コーティングと同じ末端であってもよいし、同じ末端でなくてもよい。一次コーティングの場合と同様、「複合」組成物を二次コーティングの場合にも使用することができる。

【0111】

(I)反応性末端を有する脂肪族ウレタンオリゴマー  
二次コーティング組成物の第一の必須成分(I)はポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とし、反応性末端を有する脂肪族ウレタンオリゴマーである。

【0112】UV硬化系で一般に用いられる従来技術の

オリゴマーはアクリレート化のポリエステル、エポキシおよびウレタンである。アクリレート化ポリエステルは、高温の加水分解性エージングをすると加水分解されやすいので望ましくない。アクリレート化エポキシは受け入れられない熱および酸化安定性の問題を有し、かつ黄変しやすい。アクリレート化ウレタンについては、芳香族ならびに脂肪族イソシアナート系ウレタンのいずれも利用しうる。芳香族ウレタンは熱安定性および酸化安定性に劣るが、脂肪族ウレタンはこのような欠点をもっていない。

【0113】市販されているウレタンアクリレートのほとんどの主鎖はポリエーテルまたはポリエステル性である。これらいずれの主鎖にも本質的な欠点がある。ポリエーテルは概して加水分解に対して安定であるが、酸化されやすい。これに反して、ポリエステルは酸化に対して安定であるが、加水分解を受けやすい。ポリエステルは疎水性モノマー、開始剤、添加剤等の選択によって配合物をできるだけ疎水性にすることにより、および／または、本質的に疎水性のポリエステルを選ぶことによって加水分解を受けないようにすることができる。ポリエーテル型ウレタンを用いる場合にも同様に配合物の疎水性を改良することができる。

【0114】しかし、ポリエーテル型ウレタンの場合には、種々の熱安定剤および酸化防止剤を添加することも必要である。したがって、一つの好ましい方法は、全配合物の疎水性をできるだけ高めるように他の防護成分を選ぶことによって加水分解を受けないようにした疎水性のポリエステル型ウレタンを使用することである。このことは、コーティングの総体的な物理的性質が、水分を吸収すると、驚くべきほど弱体化されるので重要なことである。別の好ましい方法は、安定剤の賢明な選択によって酸化不安定性から保護されるポリエーテル型ウレタンを使用することである。

【0115】さらに他の好ましい方法は、ポリエステルおよび／またはポリエーテルの混合物を基材とするウレタンを使用することである。該混合物は、予備生成させた末端反応性のポリエーテルウレタンと予備生成させた末端反応性のポリエステルウレタンとを混合するか、またはポリエステル単位ならびにポリエーテル単位をイソシアナート前駆物質と反応させて混合オリゴマーを生成させ、さらに反応性末端を付加することによる混合バッチを配合することによって生成させることができる。

【0116】次に、適当な基材オリゴマーは、ポリエステルおよび／またはポリエーテルの主鎖を有する脂肪族ウレタンオリゴマーである。とくに好ましいオリゴマーの例は、ヘキサンジオールジアクリレート溶剤中に固形分75パーセントのオリゴマーを含むアクリレート化脂肪族ウレタンオリゴマーである。適当なオリゴマーは、ミネソタ州、MinneapolisのCargill

Inc. から市販されているCargill 151 50

2で、25重量パーセントのヘキサンジオールジアクリレート中にポリエステルおよびポリエーテルを基材とする75重量パーセントのアクリレート化脂肪族ウレタンオリゴマーを含んでいる。他の適当なオリゴマーはペンシルバニア州、AmblerのHenkel Corporationから市販されているポリエーテルを基材とするアクリレート化脂肪族ウレタンオリゴマーのPhotomer 6008、およびニュージャージー州、LawrencevilleのAmerican Biltrite Inc. から市販されている。これもポリエーテルを基材とするアクリレート化脂肪族オリゴマーのAB2010Aである。他の態様では、一次コーティングの場合に挙げられているジアクリレート以外の末端を使用することもできる。

【0117】オリゴマー成分は、必須組成物の総重量の約10ないし約90重量パーセント、好ましくは約30ないし約80重量パーセント、より好ましくは約40ないし約80重量パーセント（乾燥固形物基準）を占める（上記パーセントはオリゴマーのみの重量に対するもの）。

#### 【0118】(II) 炭化水素質粘度調節成分

二次コーティング中の第二成分は(I)の末端と反応しうる炭化水素質粘度調節化合物である。この化合物の一つの機能は、緩衝剤を被覆したファイバーにコーティングを適用しやすくする粘度にコーティング粘度を調節することである。該化合物は、該化合物を疎水性にし、かつ系の残りと相溶可能にするように実際に炭化水素であり、好ましくは、硬化時に収縮が最少になるように二環式構造を含む化合物である。

【0119】適当な該成分には、これに限定されないけれども、イソボルニルアクリレート；イソボルニルメタクリレート； $C_6 - C_{16}$ 飽和炭化水素ジオールアクリレート類またはメタクリレート類、たとえば $C_{14}$ および $C_{15}$ ジオールジアクリレートまたはジメタクリレート、ヘキサンジオールジアクリレートまたはヘキサンジオールジメタクリレートの混合物；イソボルニルビニルエーテル； $C_6 - C_{16}$ 飽和炭化水素ジオールビニルエーテル類、たとえばヘキサンジオールジビニルエーテルまたはシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル； $C_6 - C_{16}$ 飽和ジチオール類、たとえばヘキサンジチオール、デカンジチオール、およびシクロヘキサンジメタノールジチオール； $C_6 - C_{16}$ 飽和炭化水素末端ジオキシド類、たとえばテトラデカジエンジオキシド； $C_6 - C_{16}$ 飽和炭化水素末端ジグリシジルエーテル類、たとえば、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル；またはそれらの混合物がある。ただし混合物が共反応性はあるが

(I)の成分に用いられるオリゴマーとの不利な反応性はない場合のことである。イソボルニルアクリレートとヘキサンジオールジアクリレートとの混合物（ヘキサンジオールジアクリレートはオリゴマーの反応性溶剤とし

と与えられる)は好ましい成分である。

【0120】成分(II)は、(I)、(II)および(II I)成分の総重量に対して、組成物の約20ないし約60重量パーセント、より好ましくは約25ないし約50重量パーセント、さらにより好ましくは約30ないし約40重量パーセント(乾燥固形物基準)を占める。

【0121】(III)任意の光開始剤

一次コーティングの場合と同様に、光開始剤(III)は二次コーティングの望ましい成分であるが、遊離基系の場合には、紫外線硬化を用いようとする場合にのみ必要である。一次コーティング用に適当なものとして開示されている任意の好ましい光開始剤が、また適当であり；さらにまた、好ましい光開始剤はヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンおよび(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートである。光開始剤は、組成物の硬化を開始させるのに有効な量を使用し、(I)、(II)および(III)の総重量に対して、約0.05ないし約10重量パーセントを占めることができ、(I)、(II)および(III)成分の重量に対して、好ましくは約0.2ないし約8.0重量パーセント、より好ましくは約0.3ないし約7.0重量パーセントの光開始剤が用いられる。

【0122】一般に、これは必要条件ではないけれども、一次コーティングに比べて二次コーティングでは低レベルの光開始剤が容認され、かつ恐らく望ましいであろう。二次コーティングを通して一次コーティングを硬化させるのに用いる光の量を最大にするためには、両コーティングをウェット・オン・ウェットで適用し、さらに同時に硬化させる場合のように、二次コーティングには多過ぎる光開始剤を用いないことが重要である。

【0123】(IV)他の任意成分

一次コーティングの場合と同様に、以下に限定されないけれども、一つ以上の有機ホスフィット類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ある種のシラン類、これらの混合物等を含む安定剤のような種々の任意の添加剤を加えることができる。とくに好ましい安定剤はチオジエチレンビス(3,4-ジ第三級ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメートである。使用時には、安定剤は、(I)オリゴマー、(II)オリゴマーおよび(III)光開始剤の総重量に対して、約0.1ないし3重量パーセント、より好ましくは約0.25ないし約2重量パーセント、さらにより好ましくは約0.5ないし約1.5重量パーセントの量を存在させることができる。

【0124】二次コーティング用の他の任意の添加剤は表面張力調節シリコン添加剤であって、該添加剤は硬化した一次コーティングの上に二次コーティングを適用しようとする態様で用いることができる。

【0125】また、架橋剤を、場合によっては、二次コーティング中に含ませることもできる。

【0126】ところで、光ファイバーを被覆する一つの好ましい二次コーティング組成物は下記のものを含む。

【0127】(I)約40ないし約80重量パーセントのポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とするアクリレート化脂肪族ウレタンオリゴマー；および

(II)約25ないし約50重量パーセントのイソボルニルアクリレートとヘキサジオールジアクリレートとの混合物；および

(III)約2.0ないし約7.0重量パーセントのヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤で、ただし、上記パーセントはすべて(I)、(II)および(II I)の総重量に対する重量単位のものである。

【0128】より好ましくは、本組成物は、また、組成物の重量に対して、約0.5ないし約1.5重量パーセントのチオジエチレンビス(3,5-ジ第三級ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメートのような安定剤を含む。また、一つの態様において、一次コーティングの場合に開示された種類および量の架橋剤を使用することができる。他の好ましい態様においては、表面張力調節添加剤を同様に含むことができ、またオリゴマー成分(I)はポリエーテル主鎖を基材とする脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーの混合物であることができる。

【0129】類似の系、すなわち、官能性主鎖は同じであるが、反応基の異なる系は、また、これに限定されないけれども、チオレン系；アミン-エン系；アセチレン系および内部反応系のような他の遊離基型系；およびオニウム塩-誘起ビニルエーテル系および末端エポキシ系のようなカチオン硬化系を含むことができる。一次コーティングの場合と同様に、任意の反応性末端基化学は硬化すると、十分に疎水性で、良好な熱安定性、酸化安定性および加水分解安定性を有するコーティングを生成する。「混成」系のみならず「単一化学」型の系をも含む一次コーティングの化学と不利に相互作用しない任意の系を二次コーティングに用いることができる。

【0130】二次コーティングの2.5%引張モジュラスは25℃で測定すると、少なくとも約40,000psi、好ましくは少なくとも約100,000psiとなるはずである。一次コーティングに比べて比較的高い二次コーティングのモジュラスは、切断抵抗および微小曲げ抵抗のような望ましい性質および表面が滑らかなファイバーの形成をもたらす、容易な巻き付け、巻き戻しを可能にする。

【0131】好ましい態様において、本発明の二次コーティングを一次コーティングの上に使用することができる。しかし、別の態様では、一次コーティング層を省いて、光ファイバーを直接二次コーティングで被覆することができる。二次コーティングのみで十分であるような条件にはファイバーが極温、高湿度、または過度の曲げに曝されない条件がある。該用途には、ファイバーがケーブル物質に包まれている大洋横断または大陸横断ケー

ブルのような長距離用途があるかもしれない。

#### 被覆光ファイバーの調製

本発明は、また、被覆光ファイバーの調製方法にも関する。該方法は

(i) 下記の、(A) (A), (B) および (C) の総重量に対して約10ないし約90重量パーセントの、

(i) 炭化水素部分の分子量が約500ないし約4,000 (好ましくは、約600ないし約4,000) の炭化水素ポリオール; (ii) 脂肪族ポリイソシアナート; および (iii) 反応性末端を与えることができる末端閉塞モノマーの反応生成物である末端反応性のウレタンオリゴマー;

(B) (A), (B) および (C) の総重量に対して、約10ないし約90重量パーセントの、アルキル部分の炭素原子が6ないし20個で、(A) の反応性末端と反応しうる少なくとも一つの末端基を末端に有する炭化水素モノマー; (C) 場合により、(A), (B) および

(C) の総重量に対して、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤を含む一次コーティング層を光ガラスファイバーに適用し;

(ii) 下記の、(I) (I), (II) および (III) の総重量に対して、約10ないし約90重量パーセントの、ポリエステルおよび/またはポリエーテルを基材とし、反応性末端を含む脂肪族ウレタンオリゴマー;

(II) (I), (II) および (III) の総重量に対して、約20ないし約60重量パーセントの、(I) の反応性末端と反応しうる炭化水素質粘度調節成分;

(III) 場合により、(I), (II) および (III) の総重量に対して、約0.05ないし約10.0重量パーセントの光開始剤を含む二次コーティング層を前記一次コーティング層の上に適用し; さらに、好ましくは、

(iii) 前記一次および二次コーティング層を、たとえば紫外線によって、現場で放射線硬化させることを含む。

【0132】別の態様では、該方法は、本発明の二次コーティングのみを光ファイバーに適用して、該二次コーティングを現場で放射線硬化させることを含む。

【0133】一次および/または二次コーティングは技術的に公知の方法によって適用し、硬化させることができる。二つのコーティングがウェット・オン・ウェットで適用される好ましい方法が、AT&T Bell Laboratories の C. Taylor の米国特許第4,474,830号に開示されている。コーティングは次に、現場で、好ましくは紫外線によって硬化させて、硬化ポリマーコーティングを得ることができる。もしくは、一次コーティングを適用して硬化させ、その後、二次コーティングを適用して、硬化させることができる。

#### 【0134】本発明の被覆光ファイバー

本発明はさらに、本発明の一次または二次コーティングのみで被覆されるかまたは一次および二次コーティング

の両方で被覆される光ファイバー、とくにガラス光ファイバーに関する。これらのコーティングは、放射線硬化可能であり、ガラスファイバー上への適用に続いて現場で放射線硬化させる末端反応性物質から調製することができる。

【0135】ファイバーを包囲する一次コーティングは、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が好ましくは、精々約-20℃、より好ましくは、さらに低い、すなわち約-30℃、またはさらに低い硬化ポリマー物質を生成する。

【0136】硬化二次コーティングはT<sub>g</sub>が比較的高く、概して約50℃で、かつ引張モジュラスが高く、すなわち、40,000psiを上回り、好ましくは約100,000psi でなければならない。二次コーティングは最高使用温度よりも高いT<sub>g</sub>をもつことが望ましい。これは、ポリマーのT<sub>g</sub>点またはその近くで、温度が僅か変ると物理的性質が驚異的に変化するからである。

【0137】硬化すると、本発明のこの二つのコーティングはファイバーに並外れた熱安定性、加水分解安定性および酸化安定性を与え、かつその応力を緩和する。本発明の一次および二次コーティングの両方を適用した光ファイバーは極めて防湿性があり、そのほか、環境的損傷から保護される。

【0138】本発明のコーティング組成物は光ファイバーコーティングとして使うために上記に開示した。しかし、これらのコーティングは、安定で、防湿性のコーティングが望ましい態様、とくに光学的に有用な物品表面の被覆に使用することができる。たとえば、該コーティングは板ガラスの被覆 (すなわち、安全ガラスの製造に) ないしビニル物質の被覆 (たとえば、無ワックス床の調製に) のようなさまざまな最終用途に使用することができる。調製することができる他の光学的に有用な物品には、これに限定されないけれども、光スイッチ、光リレー装置、微小電子デバイス、光カップリング装置等がある。

#### 【0139】実施例

以下の実施例は本発明をさらに説明するのに役立つ。とくに断らなければ、これら実施例および本出願の他のところにある部およびパーセントはすべて乾燥固形分基準の重量単位のものであり、温度はすべて摂氏度のものである。すべての実施例において、硬化速度は、型式A309のライトバグをつけたInternational Light IL 745-A放射計で測定した。本出願中で、重量パーセントが、それぞれ、一次コーティングの(A)ないし(C)成分の総重量か、または二次コーティングの、IないしIII成分の総重量に対するものである場合以外の、実施例中の重量部は該実施例中に記載されるすべての成分を含む全組成物に対するものである。任意の成分は実施例中の星印( )でわかる。例示したコーティングが光ガラスファイバー用として商業的に受け入れられるコーティングの厳しい要件を満たすこ

とができるならば、その他の成分は使用上必須のものである。光開始剤は本明細書において任意と呼ばれているけれども、實際上、紫外線によって硬化させる系においては必要であり、したがって、該実施例では任意を意味しないことに注意しなければならない。また、とくに断らなければ、実施例全体および本出願書の残りのところにおいて「モジュラス」はインストロン引張試験機を用

成 分	重量部
飽和炭化水素主鎖を有する	
脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (A)	55.00
ラウリルアクリレート (B)	14.50
ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤 (C)	6.00
オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-第三級ブチル-4'-ヒドロキシ) ヒドロシナメート安定剤 (E)	1.50
オクタデシル-3-メルカプトプロピオネート連鎖移動剤 (H)	2.75
ガンマメルカプトプロピルトリメトキシシラン接着増進剤 (F)	0.75
ポリプロピレングリコール	
ノニルフェニルエーテルアクリレート (G)	19.50

未硬化コーティングの粘度は4,005cps(ブルックフィールド粘度計、LVT型を用い、25℃、6rpm、2034スピンドルにて測定)であった。

【0142】本組成物の厚さ6ミルのコーティングをBirdアプリケーションャーを用いて平らなガラス板に適用し、中圧の200ワット/インチ水銀灯を用い空气中で0.7J/cm<sup>2</sup>で硬化させた。

【0143】得られた硬化一次コーティングは、ガラス転移温度が約-39.6℃で、硬化フィルムの屈折率が1.492であった。2.5%引張モジュラスに及ぼす温度の影響は次の通りであった。25℃:153.0psi; 0℃:167.8psi; -20℃:864.7psi 30; -40℃:49,807psi; -60℃:199,018psi。モジュラス対照射線量曲線から求めた硬化速度は約0.3J/cm<sup>2</sup>と得られた。

【0144】試料の吸水率を次のように測定した。硬化フィルムを相対湿度50%(±5%)、温度23℃(±2℃)で48時間平衡させた。試料を秤量して、重量「A」と記録した。次に試料を蒸留水中に25℃で24時間浸漬後、軽く拭拭して乾燥し、秤量した。この重量を「B」と記録した。次に試料を25℃で水銀柱10mm 40圧の真空オーブンに24時間入れ、取り出して、再び相対湿度50%(±5%)、温度23℃(±2℃)で48時間平衡させて、秤量した。この第三の重量を「C」と

いて測定した。2.5%引張モジュラスを指すことに注意すべきである。

#### 【0140】実施例I

##### 光ファイバー用一次コーティング

紫外線硬化可能な一次コーティングを次のように配合した。

#### 【0141】

記録した。下記式で測定した吸水率は約1.48%であった。

#### 【0145】

##### 【数1】

$$\frac{B-C}{A} \times 100\%$$

促進エージングが種々の性質に及ぼす影響を調べるために、この厚さ6ミルのコーティングの他の試料で下記のような試験を行った。試料は相対湿度50%(±5%)、温度23℃(±2℃)で48時間平衡させた後、次の促進エージング条件下の環境室内にクリップに留めて吊した。

#### 【0146】

- (1) 125℃で7日間;
  - (2) 93.3℃で10日間;
  - (3) 93.3℃で30日間;
  - (4) 93.3℃、相対湿度95%で10日間;および
  - (5) 93.3℃、相対湿度95%で30日間
- 指定時間の後、試料を取り出して、再び48時間平衡させた。下記の性質を記録した。これらのデータは熱的および加水分解応力に対する優れた安定性を示す。

#### 【0147】

##### 【表1】



【表1】

	125℃, 7日間	93.3℃, 10日間	93.3℃, 30日間	93.3℃, 相対湿度95%, 10日間	93.3℃, 相対湿度95%, 30日間
重量変化	-7.68%	-6.71%	-6.98%	-0.71%	-1.62%
Tg中点値	-34.6℃	-34.6℃	-36.6℃	-35.5℃	-36.6℃
25℃における					
インストロン(引張)	+33.1%	+39.4%	+37.9%	+27.9%	+19.5%
モジュラス変化					

## 実施例II

他の光ファイバー用一次コーティング

た。

【0148】

紫外線硬化可能な一次コーティングを次のように配合し

成分	重量部
飽和炭化水素主鎖の	
脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (A)	56.00
イソデシルアクリレート (B)	11.75
ヒドロキシメチルフェニルプロパノン光開始剤 (C)	6.00
チオジエチレンビス (3, 5-ジ-第三級ブチル- 4-ヒドロキシ) ヒドロシナメート安定剤 (E)	0.50
ガンマメルカプトプロピルトリメトキシシラン接着増進剤 (F)	0.75
ポリエチレングリコール	
ノニルフェニルエーテルアクリレート (G)	25.00

上記配合物は実施例Iで用いたものと異なるいくつかの成分、および若干異なる比率を使用した。この配合物はブルックフィールド粘度計、LVT型を用い、6rpm、34スピンドルを用いた25℃の粘度が5,650cpsで、21.8℃の屈折率が1.4849であった。実施例Iと同様にガラス板上に塗布して、中圧の200ワット/インチ水銀灯の下で空気中で0.7J/cm<sup>2</sup>で硬化させ、得られた厚さ6ミルのコーティングは引張モジ

ュラスが295.8psi、Tgが-28.7℃で、ガラスに対する良好な付着を示し、吸水率は低かった(2.02%)。コーティングは高湿度および乾燥促進エージング試験で良好に機能した。

## 【0149】実施例III

別の光ファイバー用一次コーティング

下記の一次コーティングを配合した。

【0150】

成分	重量部
飽和炭化水素主鎖の	
脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (A)	56.00
オクチル/デシルアクリレート (B)	11.75
ヒドロキシメチルフェニルプロパノン光開始剤 (C)	6.00
チオジエチレンビス (3', 5'-ジ-第三級ブチル- 4-ヒドロキシ) ヒドロシナメート安定剤 (E)	0.50
ガンマメルカプトプロピルトリメトキシシラン接着増進剤 (F)	0.75
ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート	

(実施例IIよりも分子量の低いポリエチレングリコール) (G) 25.00

この配合物は別の(B)および(C)物質の使用を示した。この配合物はブルックフィールド粘度計、LVT型を用い、スピンドル 34, 6 rpm で25℃の粘度3, 890 cps であった。実施例Iと同様にガラス板上に適用し、中圧の200ワット/インチ水銀灯下で大気中、 $0.7 \text{ J/cm}^2$  で硬化させると、引張モジュラスが27

6.0 psi で、ガラスへの付着は良好で、吸水率が低かった(1.89%)。

## 【0151】実施例IV

他の光ファイバー用一次コーティング  
次の一次コーティングを配合した。

## 【0152】

成 分	重量部
飽和炭化水素主鎖の	
脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (A)	64.00
イソデシルアクリレート (B)	20.50
ヒドロキシメチルフェニルプロパノン光開始剤 (C)	6.00
チオジエチレンビス (3', 5' -ジ-第三級ブチル-4' -ヒドロキシ) ヒドロシナメート安定剤 (E)	0.50
ガンマメルカプトプロピルトリメトキシシラン接着増進剤 (F)	0.35
ポリエチレングリコールノニルフェニル	
エーテルアクリレート (実施例IIIと同じ分子量) (G)	28.00
イソオクチル-3-メルカプトプロピオネート連鎖移動剤 (H)	0.65

この配合は成分の異なる比率の使用、別の連鎖移動剤の使用、および屈折率を調節する低濃度の成分 (G) の使用を示した。配合物はブルックフィールド粘度計、LVT型, 6 rpm, 34スピンドルを用い25℃の粘度が5, 950 cpsで、21.5℃の屈折率が1.4796であった。実施例Iと同様に厚さ6ミルのコーティングとしてガラス板に適用して、中圧の200ワット/インチ水銀灯下で空気中で $0.7 \text{ J/cm}^2$  で硬化させると、

引張モジュラスが280 psi、Tgが-31.2℃で、ガラスに対する付着は良好で、吸水率は低かった(1.41%)。

## 【0153】実施例V

硬化の遅い光ファイバー用一次コーティング  
放射線硬化可能な一次コーティングを次のように配合した。

## 【0154】

成 分	重量部
飽和炭化水素主鎖の	
脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (A)	54.00
ラウリルアクリレート (B)	14.00
ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤 (C)	6.00
オクタデシル-3-メルカプトプロピオネート連鎖移動剤 (H)	4.00
オクタデシル-3-(3', 5'-第三級ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート安定剤 (E)	1.50
ガンマメタクリルオキシプロピル	
トリメトキシシラン接着増進剤 (F)	1.00
ポリプロピレングリコールノニルフェニル	
エーテルアクリレート (G)	19.50

未硬化コーティングの粘度は3, 750 cps (ブルックフィールド粘度計, LVT型, 6 rpm, 34スピンドルを用い25℃で測定) であった。

【0155】前記実施例同様、ガラス板上に厚さ6ミルに被覆して、硬化させると、コーティングは高湿度条件下でもよく付着したが、実施例Iのコーティングよりも硬化ははるかに遅かった。本実施例に用いたメタクリレート化シランの代わりにアクリレート化シランを用いて、硬化速度のはるかに早い類似配合物を調製することができる。

【0156】得られた硬化一次コーティングは、ガラス

転移温度が約-39.4℃、引張モジュラスが155.5 psi で、硬化フィルムの屈折率は1.492であった。硬化速度は $0.5 \text{ J/cm}^2$ 、吸水率は1.40%と求められたが、いずれも実施例Iの方法によって測定した。

【0157】実施例Iと同じ条件下で、重量変化、ガラス転移温度、およびインストロン (引張) モジュラスを測定して、下表に記した。また、優れた加水分解安定性および熱安定性も認められた。

## 【0158】

## 【表2】

【表2】

	125℃, 7日間	93.3℃, 10日間	93.3℃, 30日間	93.3℃, 相対湿度95%, 10日間	93.3℃, 相対湿度95%, 30日間
重量変化	-7.94%	-6.84%	-7.19%	-1.97%	-1.58%
T <sub>g</sub> 中点値	-35.9℃	-36.1℃	-35.5℃	-35.7℃	-36.4℃
25℃における インストロン(引張) モジュラス変化	+33.8%	+36.1%	+36.0%	+20.1%	+10.9%

## 実施例VI

チオレン系を基材とする一次コーティング

下記の一次コーティングを配合した。

【0159】

成 分	重量部
飽和炭化水素が主鎖でヒドロキシブチルビニルエーテルで 末端閉塞された脂肪族ウレタンオリゴマー (A)	66.23
1,10-デカンジチオール (B)	19.21
ヒドロキシメチルフェニルプロパノン光開始剤 (C)	6.11
トリメチロールエタントリビニルエーテル架橋剤 (D)	8.43
ジエチルヒドロキシルアミン安定剤 (E)	0.02

未硬化コーティングの粘度は、ブルックフィールド粘度計, LVT型, 6rpm, 34スピンドルを用い25℃で測定して3,770cpsであった。

【0160】Birdアプリケーションを用いて、ガラス上に、上記の厚さ6ミルのコーティングを適用し、中圧の200ワット/インチ水銀灯を用い、空気中で0.7 J/cm<sup>2</sup>で硬化させた。

【0161】実施例Iに述べた方法で吸水率を測定した結果、コーティングでは2.2%であった。

【0162】促進エージングが、ガラス転移温度；引張モジュラス；破断強度；および破断点伸び百分率を含む種々の性質に及ぼす影響を調べるために、他の試料に、

下記促進エージング条件下で、実施例Iに述べた方法を行った。

【0163】

(1) 125℃で7日間；

(2) 93.3℃、相対湿度(RH)95%で10日間；

(3) 93.3℃、相対湿度(RH)95%で30日間。

【0164】結果を下記に示す。

【0165】

【表3】

【表3】

Tg 中 点 値	当 初		125℃, 7 日 間		93.3℃, 95%RH, 10日間		93.3℃, 95%RH, 30日間	
	-29.7℃		-29.0℃		-31.4℃		-31.4℃	
2.5% (引張) モジュラス (psi)	292.5		281.3		286.1		302.2	
25℃におけるインストロン モジュラス (変化%)	--		-3.8		-2.2		3.3	
重量 変 化 (%)	--		-4.46		-2.19		-1.81	
破 断 点 伸 び (%)	65.4		69.2		69.4		65.4	
破 裂 強 度 (psi)	118.6		117.1		122.2		119.3	

これらのデータは上記組成物の熱的および加水分解応力 40 に対する優れた安定性を示す。

#### 【0166】実施例VII

ビニルエーテル末端カチオン硬化系を基材とするコーティング

下記の系は、実施例Iのアクリレート末端系に類似して

いるが、異なる末端基を末端とし、異なる機構によって硬化し、さらに、ここでは任意とわかっている成分を欠いている組成物を示す。

【0167】配合物を次のように調合した。

【0168】

成 分	重量部
飽和炭化水素が主鎖でヒドロキシブチルビニルエーテルで 末端閉塞された脂肪族ウレタンオリゴマー (A)	70.00
ヘキサンジオールジビニルエーテル (B)	29.00
(4-オクチルオキシフェニル) フェニルヨードニウム	

## ヘキサフルオロアンチモネートカチオン光開始剤(C)

1.00

Birdアブリケーターを用いて、上記組成物の厚さ6  
ミルコーティングをガラスに適用して、空气中で毎回、  
中圧の200ワット/インチ水銀紫外線灯を用いて0.  
7 J/cm<sup>2</sup> のUV照射量で、10パスで硬化させた。

【0169】得られた硬化フィルムを実施例Iの吸水率  
測定法に付した。1.99%という値を得た。

【0170】促進エージングが、引張モジュラス；破断  
強度；および破断点伸び百分率により測定される熱、酸  
化および加水分解安定性に及ぼす影響を調べるために、 10  
他の試料に、下記促進エージング条件下で、実施例Iに  
述べた方法を行った。

【0171】

(1) 93.3℃で10日間；

(2) 93.3℃、相対湿度(RH)95%で10日  
間；

(3) 93.3℃で30日間；および

(4) 93.3℃、相対湿度(RH)95%で30日  
間。

【0172】結果を次に記す。

【0173】

【表4】

【表4】

	当 初	93. 3℃, 10日間	93. 3℃, 95%RH, 10日間	93. 3℃, 95%RH, 30日間
85℃における2.5% 引張モジュラス (psi)	1554	1574	1329	1215
85℃におけるインストロン 引張モジュラス (変化%)	--	1.3	-14.5	-21.8
重量変化 (%)	--	-2.93	-0.36	0.98
破断点伸び (%)	26.0	25.8	33.7	33.4
破裂強度 (psi)	1095	1077	906	852
破裂強度 (変化%)	--	-1.6	-17.3	-22.2

これらのデータは吸水率が極めて低く、促進エージング 40 放射線硬化可能な二次コーティング組成物を次のように条件下で極めて良好な性能を示すものである。

## 【0174】実施例VIII

光ファイバー用二次コーティング

## 【0175】

成 分	重量部
ポリエステル/ポリエーテルの主鎖を有し、25% (オリ ゴマーおよび溶剤のみの重量に対して) ヘキサン ジオールジアクリレート溶剤中の脂肪族ウレタン アクリレートオリゴマー (溶剤のみ任意) (I)	82.00
イソボルニルアクリレート (II)	13.00
ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤 (III)	4.00

チオジエチレンビス(3, 5-ジ-第三級ブチル-

4'-ヒドロキシ) ヒドロシナメート安定剤

1. 00

B i r d アプリーケーターを用いて、上記組成物の厚さ6ミルのコーティングをガラス板に適用した。コーティングは中圧の200ワット/インチ水銀灯を用いて、空气中で $0.7 \text{ J/cm}^2$  で硬化させた。得られた二次コーティングのフィルムは約103, 700psi の引張モジュラス、約1.68%の吸水値、および硬化フィルムの約1.506の屈折率を示した。モジュラス対放射線量曲線から求められる硬化速度は約 $0.3 \text{ J/cm}^2$  と得られた。未硬化組成物の厚さ1ミルのコーティングを含む1

mmの石英スライドの光透過率対コーティングを塗布しないスライドの光透過率の比を計算することによって未硬化コーティングのUV透過率は約73%と求められた。

【0176】実施例Iと同じ条件で、重量変化およびインストロン引張モジュラスの変化(ここでは85℃で測定した)を測定し、下表に記した。また、優れた加水分解安定性および熱安定性も認められた。

【0177】

【表5】

【表5】

	125℃		93.3℃		93.3℃		93.3℃	
	7日間	10日間	93.3℃ 10日間	93.3℃ 30日間	93.3℃ 10日間	93.3℃ 30日間	93.3℃ 10日間	93.3℃ 30日間
重量変化	-4.60%	-3.91%	-4.30%	-1.10%	-0.85%	-1.10%	-0.85%	-1.10%
85℃における インストロン引張 モジュラス変化	+17.2%	+18.3%	+34.3%	+23.9%	+4.3%	+23.9%	+4.3%	+23.9%

## 実施例IX

## 他の光ファイバー用二次コーティング

14.00%のイソボルニルアクリレートを含み、任意の安定剤がない以外は、実施例VIIIと同じ二次コーティングを配合した。コーティングは、前記のようにガラスに適用して硬化すると、引張特性、硬化速度、吸水率、

UV透過率および安定性は良好であったが、乾燥エージング試験で黄変した。

## 【0178】実施例X

高Tgおよび高架橋密度を有するコーティングコーティング組成物を次のように配合した。

## 【0179】

成 分	重量部
ポリエステル主鎖を有する脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (12%ヘキサジオールアクリレートを含有する混合物として使用) (I)	60.00



61	62
ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート	15.00
直鎖状C <sub>14</sub> およびC <sub>15</sub> ジオールジアクリレートの混合物 (II)	10.00
イソボルニルアクリレート (II)	11.00
ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤 (III)	4.00

脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (I) は良好な性質を与えていると思われる。上記のような配合物は熱的、酸化、および加水分解エージング試験でうまく機能し、黄変性はほとんどない。市販されているオリゴマー (I) は、実施例VII で溶解状態で用いたオリゴマーよりも低モジュラスに硬化する。

【0180】粘度調節剤として、イソボルニルアクリレートとともに、C<sub>14</sub>およびC<sub>15</sub>ジオールジアクリレートの混合物を使用した。

【0181】上記配合物を、実施例Iの塗装方法を用いてガラスに厚さ6ミルのコーティングとして適用し、UV硬化した。該コーティングは実施例VIIのコーティングと比べてTgが高く架橋密度が大であった。

【0182】類似の配合物ではあるが、安定剤パッケージとして約0.5重量部のビス (2, 4-ジ-第三級ブ

チルフェニル) ペンタエリスリトールホスフィットとチオジエチレンビス (3, 5-ジ-第三級ブチル-4-ヒドロキシ) ヒドロシナメートとの50:50混合物を含む配合物を調製した。評価時に、おそらくホスフィットの使用によるものと思われるが、加水分解安定性が低下した。これは光ファイバーコーティングとして望ましくないが、他の多くのコーティング用としては問題ではない。ヒンダードフェノールを上記のように1%レベルの安定剤として使用する場合には、加水分解安定性は、再び光ファイバーコーティング用として許容できるものになる。

#### 【0183】実施例XI

##### 別の二次コーティング配合物

下記のコーティング組成物を調製した。

#### 【0184】

成 分	重量部
ポリエステル主鎖の脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (I)	59.50
ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート	14.50
イソボルニルアクリレート (II)	11.00
直鎖状C <sub>14</sub> およびC <sub>15</sub> ジオールジアクリレートの混合物 (II)	10.00
ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤 (III)	4.00
チオジエチレンビス (3, 5-ジ-第三級-4-ヒドロキシ) ヒドロシナメート安定剤	1.00

このコーティング組成物は、硬化速度対モジュラスのデータに基づく、実施例VIIの配合物よりも若干遅い硬化速度を示した。このコーティングはTgが高く、架橋密度が大であるために、このデータは誤った印象を与えているかもしれない。しかし、このコーティングの加水分解エージング性は、良好とはいえ、実施例VIIIのコーティングほどよいものではなかった。このコーティングの粘度および室温モジュラスは実施例VIIIの配合物に類

似していた。その性質全般はガラス光ファイバー用の好ましい二次コーティングであるようなものである。

#### 【0185】実施例XII

ポリエーテルを基材とするウレタンアクリレートオリゴマーを含有する二次コーティング配合物以下のコーティング組成物を調製した。

#### 【0186】

成 分	重量部
ポリエーテル主鎖を有し、アクリレート官能性が2.6の第一脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (I)	34.00
ポリエーテル主鎖を有し、上記よりアクリレート官能性が低い (2, 4) 第二脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (I)	34.00
ヘキサジオールジアクリレート (II)	13.98
イソボルニルアクリレート (II)	13.00
ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤 (III)	4.00
チオジエチレンビス (3, 5-ジ-第三級ブチル-4-ヒドロキシ) ヒドロシナメート安定剤	1.00
表面張力調節添加剤	0.02

このコーティング組成物は、硬化前には、ブルックフィールド粘度計, LVT型, 6rpm, 34スピンドルを

用いて測定して、次の温度/粘度プロファイルを得た。すなわち、25℃で5,430cps; 28℃で4,310

cps ; 30℃で3,440cps ; 35℃で2,310cps ; 40℃で1,520cps。液状組成物の屈折率は24.6℃で1.4856、密度は8.89lb/gal (1.07g/cc)であった。

【0187】組成物の厚さ6ミルのコーティングを流延して、前記実施例のように硬化した。本実施例の硬化フィルムは、破断強度が3,812psi ; 破断点伸びが26.7% ; TGA揮発分含量が4.78% ; 酸化誘導温度が210℃ ; および硬化フィルムの屈折率が24.6℃で1.5060であった。このコーティングの硬化速度は0.4J/cm<sup>2</sup>と求められた。コーティングの2.5%引張モジュラスは25℃で9,528psi、85℃で4,070psiであった。24時間浸漬後、実施例Iに述べた方法で測定すると吸水値は1.59%であっ

た。

【0188】次の促進エージング条件下で、このコーティングの他の試料を試験した。

【0189】

- (1) 125℃で7日間 ;
- (2) 93.3℃で10日間 ;
- (3) 93.3℃、95%RHで10日間 ;
- (4) 93.3℃で30日間 ; および
- (5) 93.3℃、95%RHで30日間。

【0190】本実施例に記載した硬化コーティングについて次表の性質が認められた。

【0191】

【表6】

【表6】

	65		66	
	125℃ 7日間	93.3℃ 10日間	93.3℃ 10日間 95%RH	93.3℃ 30日間 95%RH
重量変化	-4.42	-4.22	-0.88	-2.42
25℃における 2.5%モジュラス	124,633	122,136	88,281	97,850
25℃における 2.5%引張モジュラス 変化(%)	36.1	33.4	-3.6	6.9
85℃における 2.5%モジュラス	4,208	4,343	3,705	3,466
85℃における 2.5%引張モジュラス 変化(%)	3.0	6.3	-9.3	-15.2
破裂強度	4,868	4,362	3,981	3,823
破断点伸び(%)	30.7	25.8	30.0	21.8

## 実施例XIII

次のコーティング組成物を調製した。

二つのポリエーテルを基材とするウレタンアクリレートオリゴマーを含む別の二次コーティング配合物 40 【0192】

成 分	重量部
ポリエーテル主鎖を有しアクリレート官能性が2.6の 第一脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー	34.00
ポリエーテル主鎖を有しアクリレート官能性が2.4の 第二脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー (I)	34.00
ヘキサンジオールジアクリレート (II)	13.99
イソボルニルアクリレート (II)	13.00
ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤 (III)	4.0
チオジエチレンビス (3,5-ジ-第三級ブチル-4-	

本実施例の未硬化コーティングは屈折率が2.4、2℃で1.4856、粘度が25℃で5,320cpsであった。

【0193】前記実施例のように、厚さ6ミルのコーティングを流延し、硬化させて、酸化誘導温度が194℃で、硬化比(空气中で、0.2J/cm<sup>2</sup> および0.7J/cm<sup>2</sup> でそれぞれ硬化させたときの2.5モジュラスの比)が100.9%の硬化フィルムを得た。

【0194】前記実施例のコーティングに極めて類似するこのコーティングは長期のエイジングをさせても同様に良好に機能すると予想される。

#### 【0195】結論

本発明の一次および二次コーティングで被覆される光ガラスファイバーは、被覆ファイバーを、多くの用途に有用なものとし、とくに家庭用に使う光ファイバーの特定区域ネットワークに適するものとするいくつかの重要な特性を有するように設計されている。

【0196】ところで、ある特定の官能性主鎖を相互に反応させることができ、硬化しても、組成物の性質に悪影響を与えない実質的にいかなる化学もこれらの特性を有する組成物を配合するのに用いることができることが見出された。

【0197】一次コーティングは、硬化すると、下層のファイバーよりも高い屈折率(すなわち、約1.48)、約500psi未満の引張モジュラスおよび約-20℃を下回り、好ましくは約-30℃を下回るガラス転移温度を有する。一次コーティングは水分浸透、したがって下層の光ファイバーの加水分解を阻止できるほど疎水性であり；ファイバーの衝撃を緩和して保護するほどの低い引張モジュラスを有し；かつファイバーの使用範囲にわたって十分に低いガラス転移温度を有する。二次コーティングは、硬化後、約50℃のガラス転移温度および40,000psiを超え、好ましくは約100,000psiの引張モジュラスを有する硬質保護層として機能する。さらに、二次コーティングは防湿性があり、かつ所望の用途に対して適切な摩擦係数を有する。二次コーティングは、被覆ファイバーがスプールに並んでいる間に、被覆ファイバーを相互に沿って容易に滑動させる摩擦係数を有する。

【0198】一次および二次コーティングはいずれもコーティングとして適当な粘度を有し、かつ硬化時には、最少量の未結合反応物(揮発物)を含み、良好なシェルフライフ特性を有している。

【0199】本発明によって調製され、光ファイバーコーティングに課せられる厳しい条件を満足する必要がないコーティングとして多くの用途があるけれども、本発明は、これらの基準を満足するコーティング配合物の調製、および家庭用のファイバーに使うのに好適な被覆光

ファイバーの製造を可能にする。

【0200】ここで、本明細書および原出願に記載されている成分の主鎖を用いることによって前記の性質を有する最適な組成物を配合できるが、遊離基開始反応、カチオン硬化または他の方法によって、反応させる任意の末端基が使用可能であることが見出された。また本発明に関連して、シラン接着増進剤および屈折率調節剤、ならびに場合によっては光開始剤、これらはすべて原出願では態様すべてにおいて必須と考えられているものであるが、これらを欠いて配合されたコーティングも、場合によっては十分であるかもしれないということも見出された。

【0201】このように、多くの目的に有用なコーティングを配合することができ、例示的な好ましい一次コーティングは下記：

(A) (i)炭化水素部分の分子量が約500ないし約4,000である炭化水素ポリオール；(ii)脂肪族ポリイソシアナート；および(iii)反応性末端を与える末端閉塞モノマーの反応生成物である末端反応性のウレタンオリゴマー；

(B) (A)と反応する末端を含む低T<sub>g</sub>、柔軟硬化の炭化水素モノマー；および

(C)非紫外線硬化遊離基系以外の系を使用しないかぎり必要な光開始剤、ならびに一つ以上の下記任意成分：

(D)多官能系の共反応に役立つことができる架橋剤；

(E)コーティング組成物に余分のシェルフライフおよび貯蔵安定性を与える安定剤または酸化防止剤；

(F)高湿および高温条件下で離層を防ぐことができる有機官能性シラン接着増進剤；

(G)炭化水素鎖中に少なくとも8個の炭素を有する炭化水素鎖を含む連鎖移動剤；および

(H)組成物の屈折率を高めることができる成分を含む。

【0202】(A)と(B)および(C)の組合せは、相互に適合しうる、すなわち放射線硬化可能なコーティングを生成する効果を有する。

【0203】好ましい態様では、(A)成分は末端がアクリレート、チオールまたはビニルエーテルであることができる。

【0204】別の好ましい態様では、(B)成分はコーティングの((A)および(B)の総重量に対して)約10ないし約90重量パーセントを占め、6ないし18個の炭素原子を含む炭化水素モノマーであり、それを含む硬化コーティングのガラス転移温度は-20℃以下が好ましい。さらに別の好ましい態様では、(B)はラウリルアクリレート、デカンジチオールまたはヘキサンジオールジビニルエーテルのような末端反応性の化合物であることができる。

【0205】組成物は、一つの態様では、光ファイバー用一次コーティングとして使用することができ、該コーティングは硬化後の引張モジュラスが500psi未満（厚さ6ミルのフィルムについて、室温において）である。

【0206】光ファイバー用二次コーティングとして用いるのに有用な例示的コーティングは、ポリエステルおよび／またはポリエーテルを基材とする末端反応性の脂肪族ウレタンオリゴマー；該オリゴマーと反応性がある炭化水素質粘度調節成分；および任意の光開始剤を含む。

【0207】別の態様では、このような組成物は、積層安全ガラスの中間層として、またたとえば、光電池の光スイッチのような電子デバイス用コーティングとして有用なように配合することができる。

【0208】本発明は、本発明の好ましい態様を詳細に言及することによってこの特許出願中に開示されたけれども、本発明の精神および添付クレームの範囲内で当業者にとっては容易に変更を心に浮べることが考えられるので、本開示は限定的ではなくて例示的意味に用いるつもりであることを理解すべきである。